



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 3月19日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-078191

[ST.10/C]:

[JP2001-078191]

出 願 人  
Applicant(s):

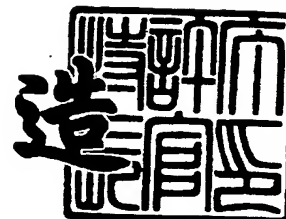
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED  
FEB 20 2002  
TC 1700

2002年 1月11日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3113883

【書類名】 特許願

【整理番号】 A11080J

【提出日】 平成13年 3月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/047

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 竹田 直弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社

【氏名】 柳 輝一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095843

【弁理士】

【氏名又は名称】 釜田 淳爾

【連絡先】 0 3 - 3 2 7 1 - 1 3 3 1

【選任した代理人】

【識別番号】 100092635

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100096219

【弁理士】

【氏名又は名称】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048046

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800464

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に少なくとも 1 層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記乳剤層は少なくともハロゲン化銀粒子と分散媒とを含有し、前記ハロゲン化銀粒子は、その全投影面積の 50%以上が、円相当径が  $0.6 \mu\text{m}$  以上で、粒子厚みが  $0.2 \mu\text{m}$  未満で、且つ (111) 面を主表面とする平板状ハロゲン化銀粒子であるとともに、前記分散媒は、下記一般式で表される基を修飾基に含む修飾ゼラチンであることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

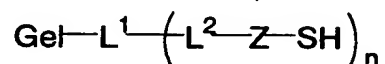
式 :  $-Z-SH$

(式中、Z は含窒素芳香族ヘテロ環基を表す。ただし、修飾基の導入量はゼラチン 100 g に対して  $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{mol}$  である。)

【請求項 2】 前記修飾ゼラチンが下記一般式 (I) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【化 1】

一般式 (I)

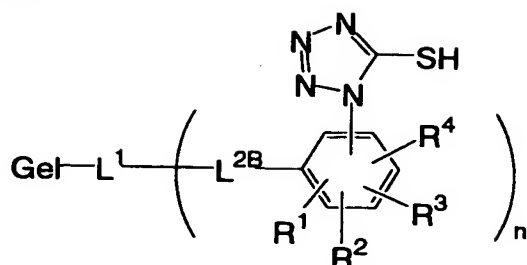


(一般式 (I) 中、Gel はゼラチンを表し、 $L^1$  はゼラチン中に存在する  $-C(=O)O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N=$ 、 $-N<$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-C(=NH_2^+)NH-$  および  $-NH-C(=NH)NH-$  から選ばれるいずれかの基を表し、 $L^2$  は連結基を表す。Z は含窒素芳香族ヘテロ環基を表し、n は 1 または 2 を表す。ただし、 $-L^2-Z-SH$  で表される修飾基の導入量はゼラチン 100 g に対して  $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{mol}$  である。)

【請求項 3】 前記修飾ゼラチンが下記一般式 (II) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 【化 2】

## 一般式 (II)



(一般式 (II) 中、Gel はゼラチンを表し、 $L^1$  はゼラチン中に存在する  $-C(=O)O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N=$ 、 $-N<$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-C(=NH_2^+)NH-$  および  $-NH-C(=NH)NH-$  から選ばれるいずれかの基を表し、 $L^{2B}$  は連結基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。括弧内に表される修飾基の導入量はゼラチン 100 g に対して  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  である。)

【請求項 4】 前記平板状ハロゲン化銀粒子の厚みが  $0.1 \mu\text{m}$  未満であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

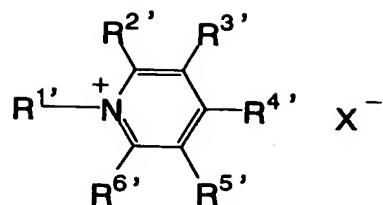
【請求項 5】 前記平板状ハロゲン化銀粒子の厚みが  $0.05 \mu\text{m}$  未満であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項 6】 前記平板状ハロゲン化銀粒子が、少なくとも 1 種の (111) 晶相制御剤の存在下で主表面を (111) 面に制御されたことを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項 7】 前記 (111) 晶相制御剤が下記一般式 (III)、(IV) または (V) で表わされる化合物であることを特徴とする請求項 6 に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【化 3】

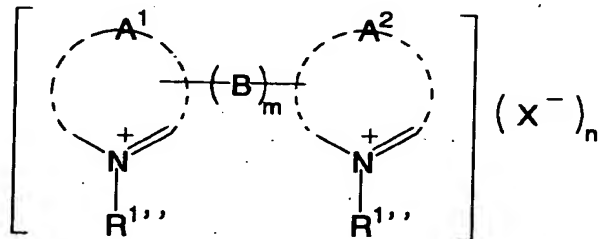
一般式 (III)



(一般式 (III) 中、 $R^{1'}$  はアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表わし、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$  および  $R^{6'}$  はそれぞれ水素原子または置換基を表わす。 $R^{2'}$  と  $R^{3'}$ 、 $R^{3'}$  と  $R^{4'}$ 、 $R^{4'}$  と  $R^{5'}$  および  $R^{5'}$  と  $R^{6'}$  はそれぞれ縮環してもよい。ただし、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$  および  $R^{6'}$  のうち少なくとも一つはアリール基を表わす。 $X^-$  は対アニオンを表わす。)

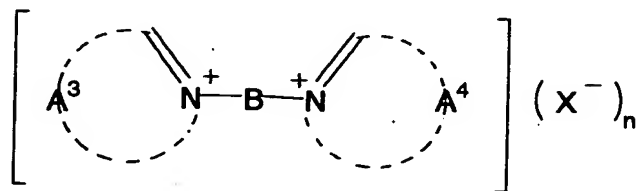
【化 4】

一般式 (IV)



【化 5】

一般式 (V)



(一般式 (IV) および (V) 中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$  および  $A^4$  は含窒素ヘテロ環を完成させるための非金属原子群を表わし、それぞれが同一でも異なってもよい。 $B$  は 2 価の連結基を表わす。 $m$  は 0 または 1 を表わす。 $R^{1''}$  および  $R^{2''}$  はそれぞれ独立してアルキル基を表わし、 $X^-$  はアニオンを表わす。 $n$  は 0、1 また

は 2 を表わし、分子内塩のときは  $n$  は 0 または 1 である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はハロゲン化銀写真材料に関し、さらに詳しくは、修飾ゼラチン、より具体的にはメルカプト基を有する含窒素芳香族環を含む化合物により修飾されたゼラチンを平板状ハロゲン化銀粒子の分散媒として用いたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

平板状ハロゲン化銀粒子（以下「平板粒子」という）は、その写真特性として、以下の 1) ～ 5) の利点を有する。

- 1) 体積に対する表面積の比率（以下「比表面積」という）が大きく、多量の増感色素を表面に吸着させることができるため、固有感度に対して、色増感感度が相対的に高い。
- 2) 平板粒子を含む乳剤を塗布し、乾燥した場合、その粒子が支持体表面に平行に配列するため塗布層の厚みを薄くでき、その写真感光材料のシャープネスがよい。
- 3) レントゲン写真システムでは、平板粒子に増感色素を加えると、ハロゲン化銀クロスオーバー光を顕著に減少させることができ、画質の劣化を防止できる。
- 4) 光散乱が少なく、解像力の高い画像が得られる。
- 5) ブルー光に対する感度が低いため、緑感光層または、赤感光層に用いた場合に乳剤中からイエローフィルターを除去できる。

このように、平板粒子は多くの利点を有するため、従来から高感度の市販感光材料に用いられてきている。特公平 6 - 4 4 1 3 2 号公報および特公平 5 - 1 6 0 1 5 号公報には、アスペクト比 8 以上の平板粒子乳剤が開示されている。ここでいうアスペクト比とは、平板粒子の厚みに対する直径の比率で示される。さらに粒子の直径とは、乳剤を顕微鏡または電子顕微鏡で観察した時、粒子の投影面積

と等しい面積を有する円の直径をいうものとする。また、厚みは平板状ハロゲン化銀を構成する二つの平行な面の距離で示される。また、特公平4-36374号公報には、緑感乳剤層、赤感乳剤層の少なくとも一層に、厚み0.3  $\mu\text{m}$ 未満、直径0.6  $\mu\text{m}$ 以上である平板粒子を用いることにより、鮮鋭度と感度および粒状性を向上させたカラー写真感光材料が記載されている。しかしながら、近年、ハロゲン化銀感光材料の高感度化および小フォーマット化が進み、より高感度で画質の改良されたカラー感光材料が強く望まれている。この様なカラー感光材料を提供するためには、より高感度で、より粒状性の優れたハロゲン化銀粒子乳剤が必要であり、従来の平板状ハロゲン化銀乳剤では、これらの要求に応えるには、不十分であり、より一層の性能向上が望まれていた。

#### 【0003】

アスペクト比の高い平板粒子を用いれば、平板粒子の比表面積が大きくなるので、上記の平板粒子の利点を有効活用することができる。即ち、より大きな表面積を有する平板粒子に、より多くの増感色素を吸着させることによって、1粒子当たりの光の吸収量を増大させ、高感度化を達成することができる。この様に、より高いアスペクト比の平板粒子を用いて、より多くの色素を吸着させることによって高感度化が可能となるが、その際、凝集という大きな問題が発生する。凝集とは、2つ以上の平板粒子が集まって、平板粒子の主表面同士が合着して二次粒子を形成する現象で、平板粒子のアスペクト比が高いほど、吸着色素量が多いほど、即ち、吸着色素の粒子表面の被覆率が高いほど起こり易い。この凝集は、粒状性の悪化、現像後の濃度低下、カブリの上昇等の写真性能の低下を惹起する。

#### 【0004】

従来から、平板粒子の凝集防止については、多くの検討がなされてきた。例えば、Pierre Glafkides, "Chimie et Physique Photographiques" (5th. ed., 1<sup>re</sup> Usine, Paris, 1987)には、粒子形成中に強く攪拌すること、温度を上げること、硝酸銀溶液を希釈すること、あるいはある程度までゼラチン含量を増やすことで凝集を軽減できることが記載されている。しかしながら、高感度ハロゲン化銀乳剤の製造適性への要求はいっそう高まっており、特に高感度を得るために、よ



り高いアスペクト比の平板粒子を含有する乳剤に関しては、従来の技術では十分満足できる結果が得られなくなっている。

#### 【0005】

平板粒子の凝集改良の別手段として、ゼラチンの保護コロイド性を高める検討がなされている。例えば、欧州特許第603804号明細書には、鎖長を伸ばした酸処理ゼラチンが開示されている。該特許では酸処理ゼラチンがアルカリ処理ゼラチンに比べ、低分子量成分が多いので、その欠点をゼラチン分子鎖を架橋することによりなくそうとするものである。その際、架橋剤はゼラチンのアミノ基同士を架橋する架橋剤、例えばbis-(vinyl sulfonyl)化合物が用いられている。酸処理ゼラチンはハロゲン化銀乳剤粒子の形成およびその化学増感において、アルカリ処理ゼラチンに比べ還元性が強くまた不純物も多いため、好ましい写真的特性が得られないという欠点を有している。また、特開平5-113618号公報には、高分子量成分を12%以上含むゼラチンを含有する平板状ハロゲン化銀乳剤の凝集防止技術が、および特開平11-237704号公報には、分子量280,000以上の高分子量成分を30%以上含むゼラチンの存在下で製造される平板状ハロゲン化銀乳剤の製造法が開示されている。これらの技術は、平板粒子の凝集防止に対して、ある程度の改良効果を示す。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、ゼラチンの高分子成分を増加させると、ある程度、平板粒子の凝集防止効果があるが、一方で、ゼラチンの高分子量成分を増加させ過ぎると、ゼラチンそのものの濾過性が悪化し、その結果、乳剤の濾過性をも悪化させるという新たな問題を生じることが明らかになった。一方、メルカプトアゾール基はハロゲン化銀へ強く吸着すると同時に保存性を改良することが知られており、例えば、T. H. James「THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS 第4版」マクラミン出版、ニューヨーク、1章III節（1977年）などに記載されている。メルカプトアゾール基が導入されたゼラチンを用いたハロゲン化銀写真感光材料については、特開平3-37643号公報および同4-226449号公報等に提案されているが、感光材料の保存性を改良することについての言及はあるもの

の、平板粒子の凝集改良効果については一切記載されていない。

【0007】

本発明は、吸着色素の被覆率の高い平板粒子を用い、且つその凝集を軽減することが可能なハロゲン化銀写真感光材料を提供することを課題とする。また、本発明は、感度、Dmaxおよび粒状性に優れ、且つ低カブリであるハロゲン化銀写真感光材料を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するため、本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、前記乳剤層は少なくともハロゲン化銀粒子と分散媒とを含有し、前記ハロゲン化銀粒子は、その全投影面積の50%以上が、円相当径が $0.6\mu\text{m}$ 以上で、粒子厚みが $0.2\mu\text{m}$ 未満で、且つ(111)面を主表面とする平板状ハロゲン化銀粒子であり、前記分散媒は、下記一般式で表される基を修飾基に含む修飾ゼラチンであることを特徴とする。

式 :  $-Z-SH$

式中、Zは含窒素芳香族ヘテロ環基を表す。ただし、修飾基の導入量はゼラチン100gに対して $1.0 \times 10^{-6}\text{mol} \sim 2.0 \times 10^{-3}\text{mol}$ である。

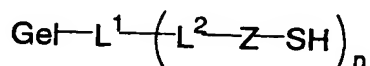
【0009】

本発明のハロゲン化銀感光材料の好ましい態様では、前記修飾ゼラチンは下記一般式(I)で表される。

【0010】

【化6】

一般式(I)



【0011】

一般式(I)中、Gelはゼラチンを表し、 $L^1$ はゼラチン中に存在する $-C(=O)O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N=$ 、 $-N<$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-C(=N$

$H_2^+$ )  $NH-$ および $-NH-C(=NH)NH-$ から選ばれるいずれかの基を表し、 $L^2$ は連結基を表す。 $Z$ は含窒素芳香族ヘテロ環基を表し、 $n$ は1または2を表す。ただし、 $-L^2-Z-SH$ で表される修飾基の導入量はゼラチン100gに対して $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。

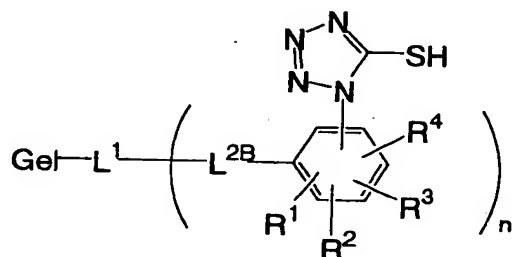
【0012】

また、本発明のハロゲン化銀写真感光材料のより好ましい態様では、前記修飾ゼラチンは下記一般式(II)で表される。

【0013】

【化7】

一般式(II)



【0014】

一般式(II)中、Gelはゼラチンを表し、 $L^1$ はゼラチン中に存在する $-C(=O)O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N=$ 、 $-N<$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-C(=NH_2^+)NH-$ および $-NH-C(=NH)NH-$ から選ばれるいずれかの基を表し、 $L^{2B}$ は連結基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。括弧内に表される修飾基の導入量はゼラチン100gに対して $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。

【0015】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料において、前記平板状ハロゲン化銀粒子の厚みは $0.1 \mu m$ 未満であるのが好ましく、 $0.05 \mu m$ 未満であるのがより好ましい。

【0016】

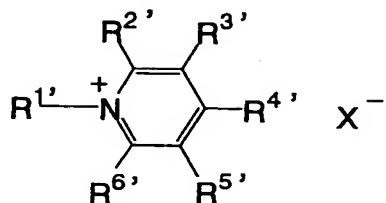
本発明のハロゲン化銀写真感光材料において、前記平板状ハロゲン化銀粒子は、少なくとも1種の(111)晶相制御剤の存在下で主表面を(111)面に制

御された態様が好ましい。前記(111)晶相制御剤としては、下記一般式(II I)、(IV)または(V)で表わされる化合物を用いるのが好ましい。

【0017】

【化8】

一般式(III)



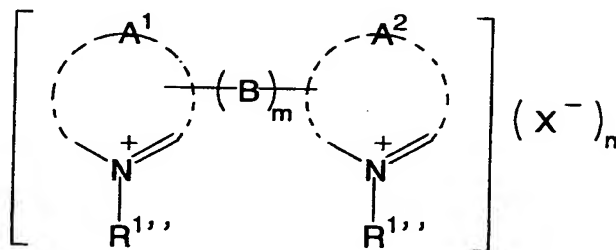
【0018】

一般式(III)中、 $R^{1'}$  はアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表わし、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$  および  $R^{6'}$  はそれぞれ水素原子または置換基を表わす。 $R^{2'}$  と  $R^{3'}$ 、 $R^{3'}$  と  $R^{4'}$ 、 $R^{4'}$  と  $R^{5'}$  および  $R^{5'}$  と  $R^{6'}$  はそれぞれ縮環してもよい。ただし、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$  および  $R^{6'}$  のうち少なくとも一つはアリール基を表わす。 $X^-$  は対アニオンを表わす。

【0019】

【化9】

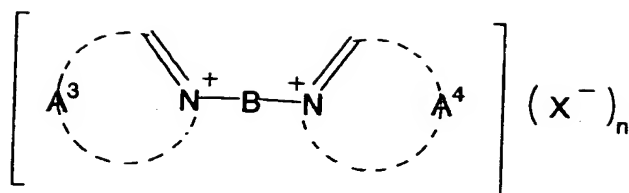
一般式(IV)



【0020】

【化10】

一般式 (V)



【0021】

一般式 (IV) および (V) 中、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ 、および  $\text{A}^4$  は含窒素ヘテロ環を完成させるための非金属原子群を表わし、それぞれが同一でも異なってもよい。B は 2 価の連結基を表わす。m は 0 または 1 を表わす。 $\text{R}^{1'}$  および  $\text{R}^{2'}$  はそれぞれ独立してアルキル基を表わし、 $\text{X}^-$  はアニオンを表わす。n は 0、1 または 2 を表わし、分子内塩のときは n は 0 または 1 である。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。

【0023】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、支持体上に少なくとも 1 層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する。感光性ハロゲン化銀乳剤層のうち、少なくとも 1 つは、修飾ゼラチンを含有するとともに、平板状ハロゲン化銀粒子（以下、「平板粒子」という）を含有することを特徴とする。但し、感光性ハロゲン化銀乳剤層が 2 以上の層が組み合わされて構成される態様（例えば、平板粒子を含む感光性ハロゲン化銀乳剤層とこれに隣接する非感光性層からなる構成）では、前記修飾ゼラチンは、前記平板粒子を含有するハロゲン化銀乳剤層に隣接する層に含有させることもできる。

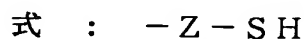
【0024】

本発明では、乳剤層に含有される平板状粒子の凝集防止を目的として、乳剤層の分散媒として修飾ゼラチンを用いる。本発明で用いる修飾ゼラチンは、メルカ

プト基を有する含窒素芳香族ヘテロ環を含む修飾基を有することを特徴とする。本発明の修飾ゼラチンは、メルカプト基を有する含窒素芳香族ヘテロ環を含む化合物と、ゼラチンとを反応させることによって製造することができる。本発明の修飾ゼラチンの製造に用いるゼラチンの種類については特に限定されず、豚、牛類の皮と骨等から得られるゼラチンを種々利用することができる。好ましくは、牛骨から生産されるゼラチンである。その処理方法としては酸処理、アルカリ（石灰）処理、などが挙げられ、いずれの方法で処理されたゼラチンを用いることができる。特に好ましくはアルカリ（石灰）処理ゼラチンである。本発明に用いるゼラチンは、メルカプト基を有する含窒素芳香族ヘテロ環を含む化合物と結合可能な反応性基を有する。ゼラチン中に前記反応性基を有する限り、他の官能基で修飾されたゼラチン（以下、メルカプト基を有する含窒素芳香族ヘテロ環を含む基を含まない官能基で修飾されたゼラチンを「ゼラチン誘導体」という）を用いることもできる。例えばビスー（ビニルスルホニル）化合物またはカルボキシル基を活性化し、ゼラチンを架橋し得る化合物を用いて製造された水可溶性鎖延長ゼラチン、フタル化ゼラチン、コハク化ゼラチン、トリメリット化ゼラチン、ピロメリット化ゼラチン、酵素処理低分子量ゼラチン（分子量2000～10万）等が挙げられ、これらを2種類以上混合して用いてもよい。

#### 【0025】

前記修飾ゼラチンは、メルカプト基を有する含窒素芳香族ヘテロ環を修飾基に含む。即ち、前記修飾ゼラチンは、下記一般式で表される基を修飾基に含む。



前記式中、Zは含窒素芳香族ヘテロ環を表す。本発明において「含窒素芳香族ヘテロ環」には、単環構造のもの、および縮環構造を有するものの双方が含まれる。好ましくは5～7員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは5～6員の含窒素芳香族ヘテロ環である。また、窒素原子以外に他のヘテロ原子を含んで構成された芳香族ヘテロ環であってもよい。具体的には、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、セレナゾール、ペンズトリアゾール、ペンズチアゾール、ペンズオキサゾール、ペンズセレナゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ナフトチアゾール、ナフトオキ

サゾール、アザベンズイミダゾール、プリン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、トリアザインデン、テトラザインデン等が好ましい例として挙げられる。中でも、5員の含窒素芳香族ヘテロ環がさらに好ましく、具体的にはイミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズトリアゾール、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾールが好ましく、特に好ましくは、トリアゾール、テトラゾールであり、最も好ましくはテトラゾールである。

Zで表される含窒素芳香族ヘテロ環が可能な場合にはさらに置換基を有してもよく、置換基としては後述する一般式(I)の $L^2$ の置換基として挙げたものが適用できる。

## 【0026】

前記修飾ゼラチンにおいて、修飾基の導入量は、乾燥したゼラチン100g当たり $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{mol}$ であり、好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{mol}$ であり、より好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{mol}$ である。上記化合物の導入量を上記範囲とすることによって、高いアスペクト比の平板状ハロゲン化銀粒子を用いてより多くの増感色素を吸着させる際に発生する凝集を、効果的に防止することができる。この凝集防止効果により、ハロゲン化銀写真感光材料の感度を低下させずにカブリ濃度の上昇を抑制することができ、さらに粒状性の悪化および現像後の濃度低下を改良することが可能になる。

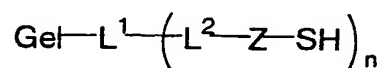
## 【0027】

本発明の修飾ゼラチンは、下記一般式(I)で表される修飾ゼラチンであることが好ましい。以下、一般式(I)について詳細に説明する。

## 【0028】

## 【化11】

一般式(I)



## 【0029】

前記一般式 (I) において、Ge1 はゼラチンを表す。Ge1 で表されるゼラチンの好ましい例としては、前述と同様であり、アルカリ (石灰) 処理ゼラチンが最も好ましい。また、前述した様に、前記ゼラチンは、メルカプト基を有する含窒素芳香族ヘテロ環を含む修飾基以外の他の官能基で修飾されていてもよい。

## 【0030】

前記一般式 (I) において、 $L^1$  はゼラチン中に存在する反応性基のうち、 $-C(=O)O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N=$ 、 $-N<$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-C(=NH_2^+)NH-$  および  $NH-C(=NH)NH-$  から選ばれるいずれかの基を表す。なお、用いるゼラチンがゼラチン誘導体である場合、 $L^1$  はゼラチン誘導体が有する修飾基中の反応性基であってもよい。具体的にはゼラチン分子中に含まれる化学反応性基として、リジン、ヒドロキシリジンまたはオルニチン残基の側鎖のアミノ基；グルタミン酸やアスパラギン酸残基の側鎖のカルボキシル基；セリン、スレオニン、ヒドロキシリジンまたはヒドロキシプロリン残基側鎖のヒドロキシル基；システイン残基側鎖のメルカプト基；チロシン残基側鎖のフェノール性水酸基；ヒスチジン残基側鎖のイミダゾール基；アルギニン残基側鎖のグアニジル基；ポリペプチドの末端にあるアミノ酸のアミノ基またはカルボキシル基；等に由来するものが挙げられる。 $L^1$  としては、好ましくは  $-NH-$ 、 $-N=$  または  $-O-$  であり、より好ましくは  $-NH-$  または  $-N=$  であり、最も好ましくは  $-NH-$  である。

## 【0031】

前記一般式 (I) において、 $L^2$  は連結基を表す。 $L^2$  は、炭素数 1~20 の連結基であるのが好ましい。 $L^2$  は 2 価以上の基であり、 $L^1$  が  $-N=$  である場合等には、例えば  $L^2$  は  $L^1$  との連結部分が  $=CH-$  である 3 価の基となる。 $L^2$  が表す連結基の具体例としては、炭素数 1~20 のアルキレン基 (例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、キシリレンなど)、炭素数 6~20 のアリーレン基 (例えばフェニレン、ナフチレンなど)、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基、エステル基またはアミド基を単独あるいは 2 つ以上を組み合わせ得られる基が挙げられる。 $L^2$  としては、炭素数 1~12 のアルキレン基、炭素数 6~12 のアリーレン基、カルボニル基、スルホン基、スルホ



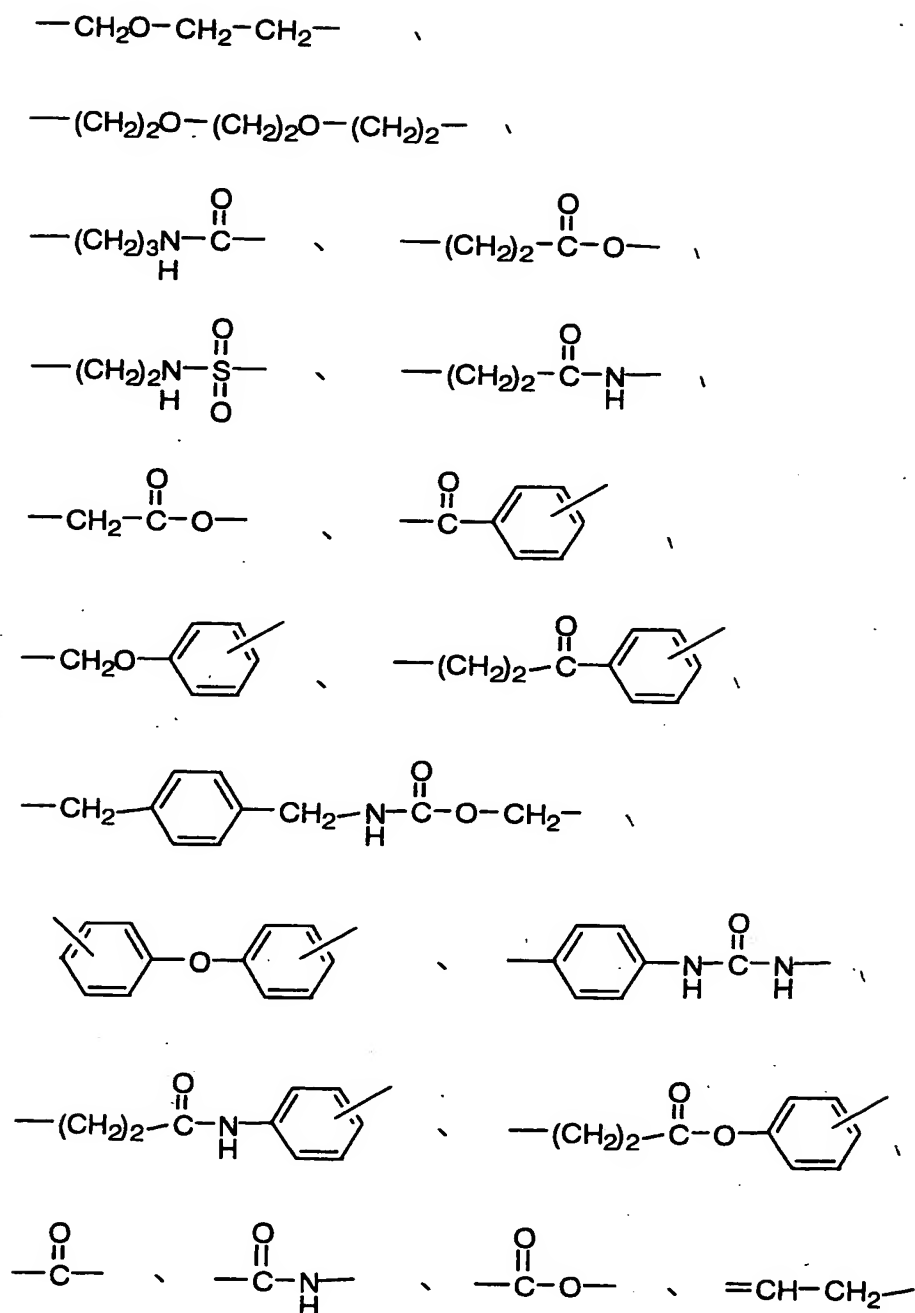
キシド基、エーテル基、エステル基またはアミド基を単独あるいは2つ以上を組み合わせて得られる基であるのが好ましい。

【0032】

$L^2$ の具体例を以下に示す。尚、以下の例は、 $L^1$ に対して左右いずれの向きで結合してもよいが、左側が $L^1$ と結合するのが好ましい。

【0033】

【化 12】



【0034】

L<sup>2</sup>は可能な場合にはさらに置換基を有していてもよい。前記置換基としては例えばアルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-

ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8のアルケニル基であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8のアルキニル基であり、例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基などが挙げられる)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12のアリール基であり、例えばフェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる)、置換または未置換のアミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、特に好ましくは炭素数0~6のアミノ基であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基などが挙げられる)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8のアルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる)、

## 【0035】

アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12のアリールオキシ基であり、例えばフェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが挙げられる)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12のアシル基であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基などが挙げられる)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10のアリールオキシカルボニル基であり、例えばフェニルオキシカルボニル基などが挙げられる)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10のアシルオキシ基であり、例えばアセトキシ基、ペ

ンゾイルオキシ基などが挙げられる)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10のアシルアミノ基であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12のアリーロキシカルボニルアミノ基であり、例えばフェニロキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、

【0036】

スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のスルホニルアミノ基であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、特に好ましくは炭素数0～12のスルファモイル基であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のカルバモイル基であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12のアリールチオ基であり、例えばフェニルチオ基などが挙げられる)、スルホニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のスルホニル基であり、例えばメシル基、トシル基などが挙げられる)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のスルフィニル基であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル

基などが挙げられる)、

【0037】

ウレイド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のウレイド基であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のリン酸アミド基であり、例えばジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは1～12のヘテロ環基であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる）、シリル基（好ましくは、炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは、炭素数3～24のシリル基であり、例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる）などが挙げられる。これらの置換基はさらに置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

【0038】

前記一般式（I）において、 $n$ は1あるいは2の整数を表し、好ましくは1である。

【0039】

前記一般式（I）において、 $Z$ は、含窒素芳香族ヘテロ環基を表す。含窒素芳香族ヘテロ環基には、単環構造のもの、および縮環構造を有するものの双方が含まれる。好ましくは5～7員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは5～6員の含窒素芳香族ヘテロ環である。また、窒素原子以外に他のヘテロ原子を含んで構成された芳香族ヘテロ環であってもよい。具体的には、イミダゾール、

ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、セレナゾール、ベンズトリアゾール、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズセレナゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ナフトチアゾール、ナフトオキサゾール、アザベンズイミダゾール、プリン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、トリアザインデン、テトラザインデン等が好ましい例として挙げられる。中でも、5員の含窒素芳香族ヘテロ環がさらに好ましく、具体的にはイミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズトリアゾール、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾールが好ましく、特に好ましくは、トリアゾール、テトラゾールであり、最も好ましくはテトラゾールである。

Zで表される含窒素芳香族ヘテロ環は可能な場合にはさらに置換基を有してもよく、置換基としては一般式(I)の $L^2$ の置換基として挙げたものが適用できる。

#### 【0040】

前記一般式(I)中における、 $-L^2-Z-SH$ で表される修飾基の導入量は乾燥したゼラチン100gに対して $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{mol}$ であり、好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{mol}$ であり、より好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{mol}$ である。なお、修飾基の導入量はUV吸収により定量することができる。

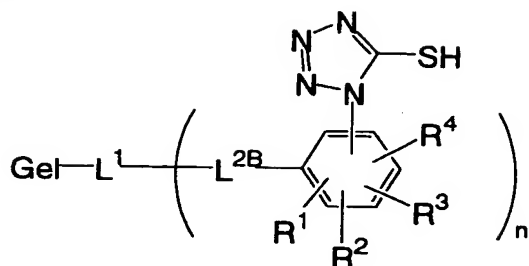
#### 【0041】

前記一般式(I)で表される修飾ゼラチンの中でも、下記の一般式(II)で表される修飾ゼラチンがより好ましい。

#### 【0042】

## 【化 13】

## 一般式 (II)



## 【0043】

一般式 (II) において、Gel、 $L^1$  および  $n$  はそれぞれ一般式 (I) におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。

一般式 (II) において、 $L^{2B}$  は連結基を表し、好ましくは炭素数 1～14 の連結基を表す。具体的には炭素数 1～14 のアルキレン基（例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、キシリレンなど）、炭素数 6～14 のアリーレン基（例えばフェニレン、ナフチレンなど）、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基、エステル基、またはアミド基を単独あるいは 2 つ以上を組み合わせ得られる基である。 $L^{2B}$  としては、炭素数 1～12 のアルキレン基、炭素数 6～12 のアリーレン基、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基、エステル基、またはアミド基を単独あるいは 2 以上組み合わせ得られる基であるのが好ましい。具体的には、前述の  $L^2$  で例示した基が挙げられる。

## 【0044】

前記一般式 (II) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 $R^1 \sim R^4$  が表す置換基としては、前記一般式 (I) における  $L^2$  の置換基として挙げたものが適用できる。 $R^1 \sim R^4$  は、アルキル基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、カルボキシル基、ニトロ基または水素原子であるのが好ましく、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基または水素原子であるのがより好ましい。中でも、 $R^1 \sim R^4$  は水素原子であるのが特に好ましい。

## 【0045】

前記一般式 (II) において、括弧内に表される修飾基の導入量は乾燥したゼラチン 100g に対して  $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{mol}$  であり、好ましくは  $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{mol}$  であり、より好ましくは  $1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{mol}$  である。なお、修飾基の導入量は吸収スペクトルにより定量することができる。

## 【0046】

次に、本発明で用いる修飾ゼラチン（好ましくは、一般式 (I) または (II) で表される修飾ゼラチン）の一般的合成法の一例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明で用いる修飾ゼラチンは、ゼラチンあるいはゼラチン誘導体中に含まれる反応性基（例えば、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メルカプト基などが挙げられる）と、それらと共有結合を形成する基を有する化合物とを、水あるいは水を含む有機溶媒中で反応させることによって合成することができる。

## 【0047】

反応温度としては、 $30 \sim 80^\circ\text{C}$  が好ましく、 $30 \sim 70^\circ\text{C}$  であるのがより好ましく、 $40 \sim 70^\circ\text{C}$  であるのがさらに好ましく、 $45 \sim 65^\circ\text{C}$  であるのが特に好ましい。反応 pH 値としては  $5.0 \sim 11.0$  が好ましく、 $5.0 \sim 10.0$  であるのがより好ましく、 $6.0 \sim 9.0$  であるのがさらに好ましく、 $6.5 \sim 8.5$  であるのが特に好ましい。反応溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、アセトンなどに水を混合したもの、または水が好ましい。反応溶媒中のゼラチン固形分濃度としては、 $0.1 \sim 40$  質量% が好ましく、 $0.5 \sim 30$  質量% がより好ましく、 $3 \sim 30$  質量% がさらに好ましく、 $5 \sim 30$  質量% が特に好ましい。

## 【0048】

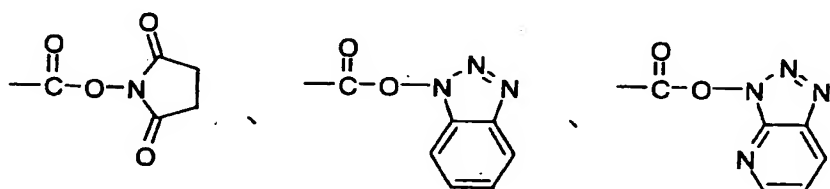
ゼラチン（あるいはゼラチン誘導体）中の反応性基と共有結合を形成可能な基としては、特開昭 51-117619 号公報、T. H. James 「THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS 第 4 版」マクラミン出版、ニューヨーク、2 章 II



I節（1977年）、A. G. Ward、A. Courts、*「The Science and Technology of Gelatin」* 第7章Academic Press（1977年）の記載を参考にすることができる。具体的には、アルデヒド基、アセタール基、エポキシ基、イソシアネート基、活性ハロゲン基（例えばハロゲノメチレンカルボニル基、ハロゲノメチレンカルボニルオキシ基、ハロゲノメチレンカルボンアミド基、ハロゲノメチレンスルホニル基、ハロゲノメチレンスルホンアミド基、ジハロゲノ-S-トリアジン基などがある）、活性エステル（例えば、

【0049】

【化14】



【0050】

などが含まれる）、エチレンジイミノ基、活性オレフィン基（例えばビニルスルホニル基、ビニルスルホンアミド基、ビニルカルボニル基、ビニルカルボンアミド基、ビニルカルボニルオキシ基などがある。）、酸ハライド（例えばカルボン酸クロリド、スルホン酸クロリドなどがある。）、スルホン酸エステル、酸無水物（例えば、コハク酸無水物、フタル酸無水物などがある。）、イソチオシアネート基、カルボン酸を縮合剤で活性化したもの、スルホン酸を縮合剤で活性化したもの、リン酸を縮合剤で活性化したもの等が挙げられる。

【0051】

カルボン酸、スルホン酸およびリン酸等を活性化する縮合剤としては、カルボジイミド（例えばN, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）、N, N'-ジイソプロピルカルボジイミド、1-エチル-3-（3-ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド塩酸塩（WSC）、N-シクロヘキシル-N'-[2-（N-メチル-ピペリジニオエチル）カルボジイミド・メソ-p-トルエンスルホン酸]などがある。）、カルボニルジイミダゾール、スルホニルクロライド（例えばトリイソプロピルベンゼンスルホニルクロライドなどがある。）、蟻酸クロ

ライド（例えば、クロロ蟻酸イソブチル、クロロ蟻酸エチルなどがある。）、ホスホニルクロライド（例えばベンゾトリアゾリル-1-イルオキシトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート（BOP試薬）などがある。）、ウロニウム塩（O-ベンゾトリアゾール-1-イル-N, N, N', N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスフェートなどがある。）、カルバモイルアンモニウム塩（例えば4-（2-スルホナトエチル）-1-モルホニルカルボニルピリジニウムなどがある。）、カルベニウムクロライド塩（例えばクロロピス（モルホリノ）カルベニウムクロライドヘキサフルオロホスフェートなどがある。）などが挙げられるが、カルボン酸、スルホン酸およびリン酸等の酸とアミノ基あるいはヒドロキシル基を結合させ酸アミド結合あるいはエステル結合を形成させる縮合剤であれば何でもよい。また、これらの縮合剤を用いて他の活性エステルへ変換してもよい。

縮合剤として好ましくはカルボジイミドであり、より好ましくは水溶性のカルボジイミドであり、さらに好ましくはWSCである。

#### 【0052】

ゼラチン（またはゼラチン誘導体）中に含まれる反応性基と共有結合を形成することができる基としては、エポキシ基、活性オレフィン基、活性エステル基、カルボン酸を縮合剤で活性化したものであり、より好ましくはエポキシ基、ビニルスルホニル基、ビニルカルボニル基、ビニルカルボンアミド基、ビニルカルボニルオキシ基、カルボン酸をカルボジイミドを用いて活性化したものであり、さらに好ましくはカルボン酸をカルボジイミドを用いて活性化したものである。

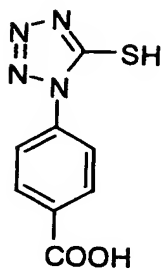
#### 【0053】

以下にゼラチン中に含まれる反応性基と直接反応し、一般式（I）または（II）で表される修飾ゼラチンを形成可能な化合物、またはゼラチン中に含まれる反応性基と、縮合剤を用いて活性化した後に反応し、一般式（I）または（II）で表される修飾ゼラチンを形成可能な化合物の具体例を示すが、本発明で用いる化合物はこれに限定されるものではない。

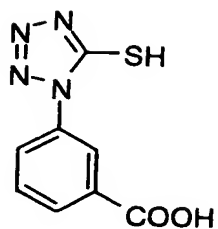
#### 【0054】

【化 15】

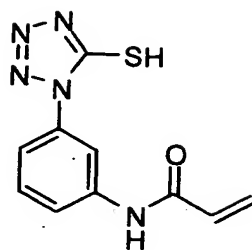
1



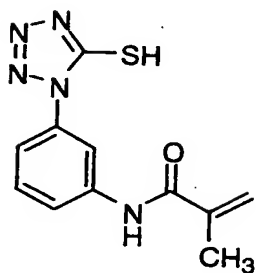
2



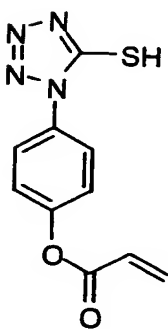
3



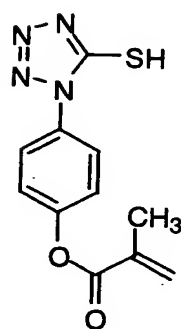
4



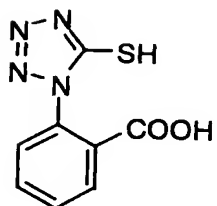
5



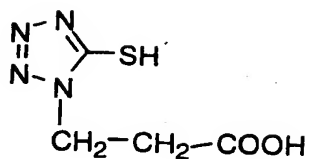
6



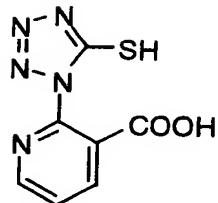
7



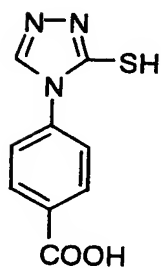
8



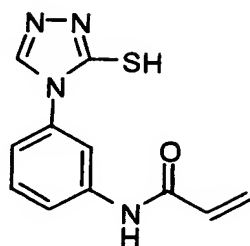
9



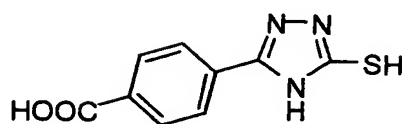
10



11

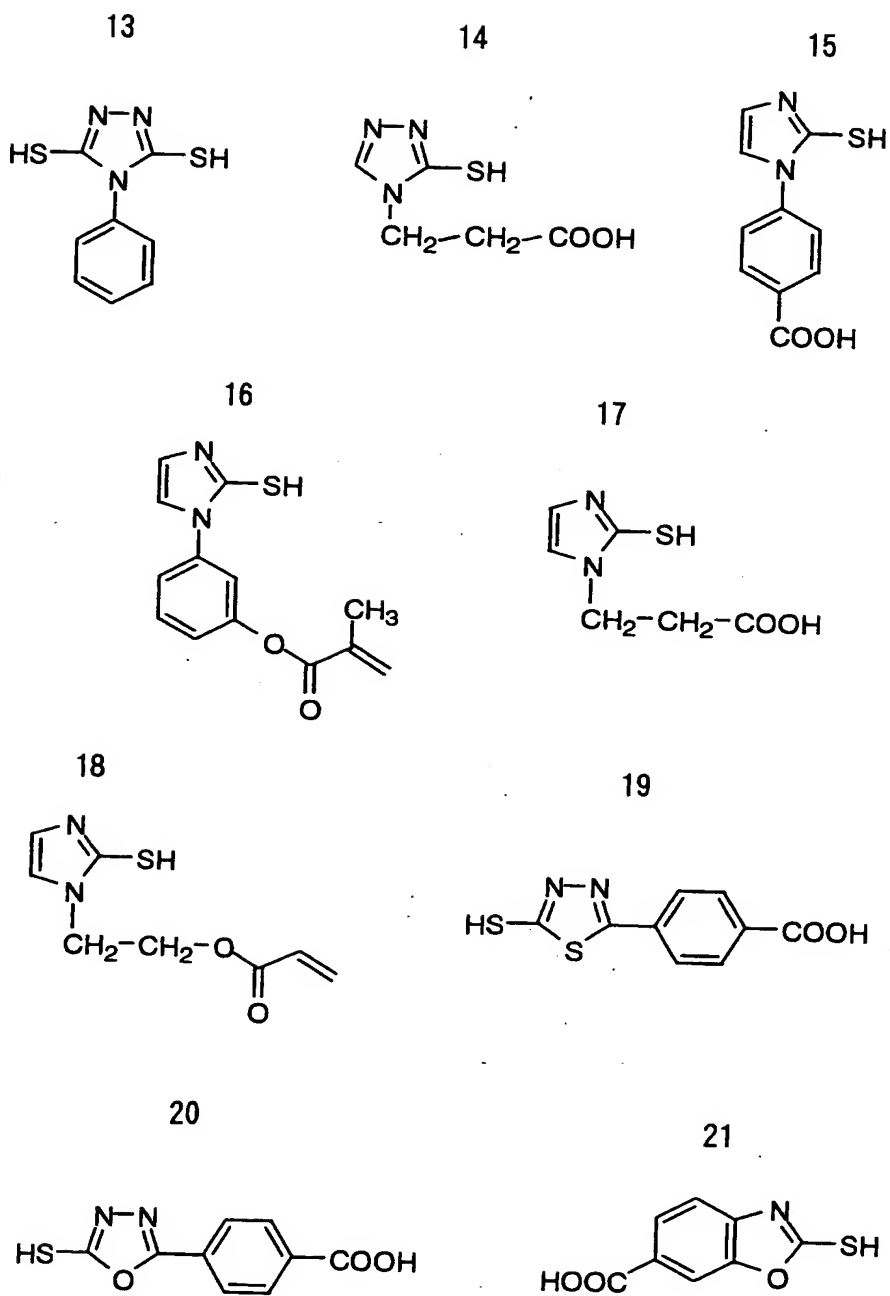


12



【0055】

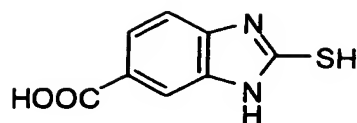
【化 16】



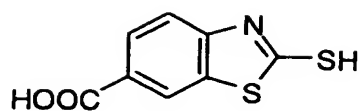
【0056】

【化 17】

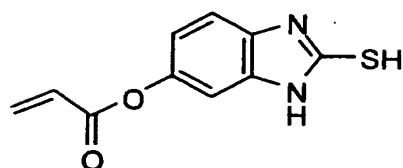
22



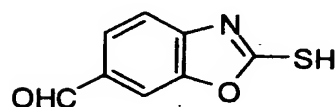
23



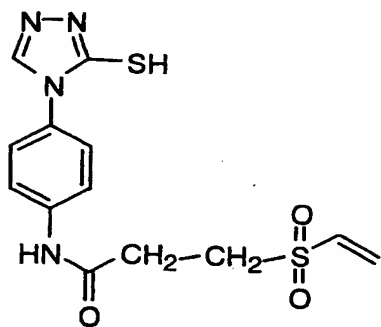
24



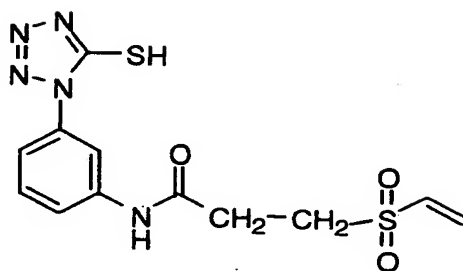
25



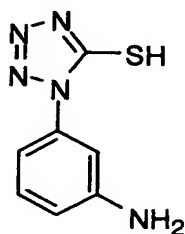
26



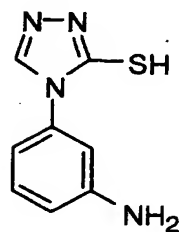
27



28



29



【0057】

本発明において、前記修飾ゼラチンは、水または親水性有機溶媒（例えばメタノール、N，N-ジメチルホルムアミド）に溶解して所望の構成層に添加される。また、本発明の修飾ゼラチンの添加時期は、粒子形成時、化学増感時、塗布時

のいずれであってもよい。

【0058】

本発明では、前記修飾ゼラチンとともに、他のゼラチンを、本発明の効果を損なわない限りにおいて用いてもよい。併用可能なゼラチンとしては、アルカリ処理されたものでも、酸処理されたものでもよいが、アルカリ処理ゼラチンが通常よく用いられる。特に不純物イオンや不純物を除去した脱イオン処理や限外ろ過処理を施したアルカリ処理ゼラチンを用いることが好ましい。アルカリ処理ゼラチンの他、酸処理ゼラチン、ゼラチンのアミノ基を置換したフタル化ゼラチン、琥珀化ゼラチン、トリメリット化ゼラチン、フェニルカルバミル化ゼラチン、ゼラチンのカルボキシル基を置換したエステル化ゼラチンのような誘導体ゼラチン、低分子量ゼラチン（分子量1000～80,000で、酵素で分解したゼラチン、酸および／またはアルカリで加水分解したゼラチン、熱で分解したゼラチンが含まれる）、高分子量ゼラチン（分子量110,000～300,000）、メチオニン含量が50  $\mu\text{mol/g}$  以下のゼラチン、チロシン含量が20  $\mu\text{mol/g}$  以下のゼラチン、酸化処理ゼラチン、メチオニンがアルキル化によって不活性化したゼラチンを用いることができる。他のゼラチンとして、2種類以上のゼラチン混合物を用いてもよい。

【0059】

ハロゲン化銀粒子の粒子形成工程で用いられるゼラチン量は（本発明の修飾ゼラチンと所望により併用されるゼラチンとを合わせた量）、1～500  $\text{g/銀mol}$ 、好ましくは10～300  $\text{g/銀mol}$  である。粒子形成工程以降の工程、例えば化学増感工程におけるゼラチンの濃度は、1～200  $\text{g/銀mol}$  であることが好ましく、1～100  $\text{g/銀mol}$  であることがさらに好ましい。なお、本発明は、ゼラチンを比較的多量（50  $\text{g/銀mol}$  以上）に使用する場合に特に効果がある。

【0060】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料において、前記修飾ゼラチンとともに乳剤層に含有されるハロゲン化銀粒子は、その全投影面積の50%以上が、円相当径が0.6  $\mu\text{m}$  以上で、粒子厚みが0.2  $\mu\text{m}$  未満で、且つ（111）面を主表面

とする平板粒子である。本発明における平板粒子とは、2つの対向する平行な主表面を有し該主表面の円相当直径（該主表面と同じ投影面積を有する円の直径）が主表面間の距離（即ち粒子の厚み）より2倍以上大きな粒子をいう。

## 【0061】

本発明において、前記平板粒子の平均粒子直径／粒子厚み比（アスペクト比）は3～200であるのが好ましく、10～200であるのがより好ましい。ここに、平均粒子直径／粒子厚みとは、全平板粒子の粒子直径／厚み比を平均することにより得られるが簡便な方法としては、全平板粒子の平均直径と、全平板粒子の平均厚みとの比として求めることもできる。

## 【0062】

本発明において、前記平板粒子の直径（円相当径）は0.6  $\mu\text{m}$ 以上であり、0.6～20  $\mu\text{m}$ であるのが好ましく、0.8～20  $\mu\text{m}$ であるのがより好ましく、1.0～10  $\mu\text{m}$ であるのがさらに好ましい。前記平板粒子の粒子厚みは、0.2  $\mu\text{m}$ 未満であり、0.01～0.2  $\mu\text{m}$ であるのが好ましく、0.01～0.1  $\mu\text{m}$ 未満であるのがより好ましく、0.02  $\mu\text{m}$ 以上で0.05  $\mu\text{m}$ 未満であるのがさらに好ましい。本発明における平板粒子の円相当径および粒子厚みの測定については、米国特許第4434226号明細書に記載の方法の如く、粒子の電子顕微鏡写真により求めることができる。より詳細には、粒子の厚みの測定は、参照用のラテックスとともに粒子の斜め方向から金属を蒸着し、そのシャドウの長さを電子顕微鏡写真上で測定し、ラテックスのシャドウの長さを参照にして計算することにより容易に算出することができる。

## 【0063】

本発明において、平板状ハロゲン化銀粒子とは、1枚の双晶面または2枚以上の双晶面を有するハロゲン化銀粒子の総称である。双晶面とは、(111)面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合に、この(111)面をいう。前記平板粒子は上から見た時に三角形状、六角形状もしくはこれらが丸みを帯びた形状をしており、三角形状のものは三角形の、六角形状のものは六角形の、丸みをおびた平板粒子はそれぞれの角が丸くなった形の互いに平行な外表面を有している。

## 【 0 0 6 4 】

本発明において、前記平板粒子のハロゲン組成としては特に制限はないが、ヨウ臭化銀、塩ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、ヨウ臭塩化銀、塩臭化銀であることが好ましい。本発明の平板粒子のハロゲン組成に関する構造については、X線回折、EPMA（XMAという名称もある）法（電子線でハロゲン化銀粒子を走査して、ハロゲン化銀組成を検出する方法）、ESCA（X線を照射して粒子表面から出てくる光電子を分光する方法）などを組み合わせることにより確認することができる。

## 【 0 0 6 5 】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤の製造方法については特に制限はない。一般に、ゼラチン水溶液を含む反応溶液に、効率の良い攪拌のもとに銀塩水溶液およびハロゲン塩水溶液を添加する。具体的方法としては、P. Glafkides 著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Dufin 著 *Photographic Emulsion Chemistry* (The Forcal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (The Forcal Press 刊、1964年) 等に記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせ等のいずれを用いてもよい。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中の  $pAg$  を一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロール・ダブルジェット法を用いることもできる。また、硝酸銀やハロゲン化アルカリ水溶液の添加速度を粒子成長速度に応じて変化させる方法（英国特許 1 5 3 5 0 1 6 号明細書、特公昭 4 8 - 3 6 8 9 0 号公報および同 5 2 - 1 6 3 6 4 号公報に記載）や水溶液濃度を変化させる方法（米国特許 4 2 4 2 4 4 5 号明細書および特開昭 5 5 - 1 5 8 1 2 4 号公報に記載）を用いて臨界過飽和度を超えない範囲において早く成長させることが好ましい。これらの方法は、再核発生を起こさず、ハロゲン化銀粒子が均一に成長するため、好ましく用いられる。

## 【 0 0 6 6 】

本発明の平板粒子の調製においては、保護コロイド水溶液を保持する反応容器



に、銀塩水溶液とハライド水溶液を添加する一般的な方法も用いられるが、代わりに予め調製されたハロゲン化銀微粒子を添加して核形成および／または成長を行ってもよい。この方法については、米国特許第4879208号明細書、特開平1-183644号公報、同2-44335号公報、同2-43535号公報、同2-68538号公報にその技術が開示されている。また、平板粒子形成におけるヨウ素イオンの供給法として、微粒子ヨウ化銀（粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.06\mu\text{m}$ 以下）乳剤を添加してもよく、この際、ヨウ化銀微粒子の供給法として米国特許第4879208号明細書に開示されている製造法を用いることが好ましい。さらには、特開平10-239787号公報、同11-76783号公報に開示された攪拌槽を貫通する回転軸を持たない攪拌羽根を攪拌槽内で回転駆動して調製した微細なハロゲン化銀粒子を反応容器に添加する方法がより好ましい。これらの予め調製されたハロゲン化銀微粒子を添加して平板粒子の調製を行う方法は、乳剤粒子結晶内のハロゲンの分布を完全に均一にすることができ、好ましい写真特性を得ることができる。

## 【0067】

さらに、本発明においては種々の構造を持った平板粒子を用いることができる。粒子内部（コア部）と外側（シェル部）からなる、いわゆるコア／シェル二重構造粒子、さらに三重構造粒子（特開昭60-222844号公報に記載）や、それ以上の多層構造粒子が用いられる。乳剤粒子の内部に構造を持たせる場合、上述のような包み込む構造だけでなく、いわゆる接合構造を有する粒子を作製することもできる。これらの例は、特開昭58-108526号公報、同59-16254号公報、同59-133540号公報、特公昭58-24772号公報および欧州特許199290A2号明細書に記載されている。接合する結晶は、ホストとなる結晶と異なる組成をもってホスト結晶のエッジやコーナー部、あるいは面部に接合して成長させることができる。このような接合結晶は、ホスト結晶がハロゲン組成に関して均一であっても、あるいはコア－シェル型の構造を有するものであっても形成させることができる。接合構造の場合には、ハロゲン化銀同士の組み合わせは当然可能であるが、ロタン銀、炭酸銀などの岩塩構造でない銀塩化合物をハロゲン化銀と組み合わせて接合粒子をとることが可能であれば用い

てもよい。

#### 【 0 0 6 8 】

これらの構造を有する平板状ヨウ臭化銀粒子の場合、例えば、コア-シェル型の粒子において、コア部のヨウ化銀含有量が高く、シェル部のヨウ化銀含有率が低くても、また、逆にコア部のヨウ化銀含有率が低く、シェル部のヨウ化銀含有率が高い粒子でもよい。同様に接合構造を有する粒子についてもホスト結晶のヨウ化銀含有率が高く、接合結晶のヨウ化銀含有率が相対的に低い粒子であっても、その逆の粒子であってもよい。また、これらの構造を有する粒子の、ハロゲン組成の異なる境界部分は明確な境界であっても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であってもよく、また積極的に連続的な構造変化を付けたものでもよい。本発明に用いる平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子に丸みをもたらす処理（欧州特許 9 6 7 2 7 B 1 号明細書および同 6 4 4 1 2 B 1 号明細書に記載）、あるいは表面の改質処理（独国特許 2 3 0 6 4 4 7 C 2 号明細書および特開昭 6 0 - 2 2 1 3 2 0 号公報に記載）を行ってもよい。ハロゲン化銀乳剤は表面潜像型が好ましい。ただし、特開昭 5 9 - 1 3 3 5 4 2 号公報に開示されている様に、現像液あるいは現像の条件を選ぶことにより内部潜像型の乳剤も用いることができる。また、うすいシェルをかぶせる浅内部潜像型乳剤も目的に応じて用いることができる。

#### 【 0 0 6 9 】

この様にして調製された平板粒子をホスト粒子とし、エピタキシャル粒子を形成して用いてもよい。これについては、例えば、J. E. Maskasky, J. Imag. Sci., 32, 166 (1988)、特開昭 6 4 - 2 6 8 3 7 号公報、同 6 4 - 2 6 8 3 8 号公報、同 6 4 - 2 6 8 4 0 号公報、特開平 1 - 1 7 9 1 4 0 号公報、米国特許 4 8 6 5 9 6 2 号明細書、同 4 9 6 8 5 9 5 号明細書の記載を参考にすることができる。

#### 【 0 0 7 0 】

また、この様にして調製された平板粒子は、転位線を粒子内に有してもよい。平板粒子中に転位をコントロールして意図的に導入する技術に関しては、特公平 6 - 7 0 7 0 8 号公報、特開平 1 - 2 0 1 4 9 号公報、同 1 - 2 0 1 6 4 9 号公

報、同 3 - 1 7 5 4 4 0 号公報、同 4 - 1 7 8 6 4 3 号公報、同 4 - 2 5 1 2 4 1 号号公報、同 6 - 2 7 5 6 4 号号公報、同 8 - 2 2 0 6 6 4 号号公報、同 1 0 - 3 0 7 3 5 5 号号公報、特願 2 0 0 0 - 2 9 7 1 5 2 号明細書等に記載がある。転位を導入した平板粒子は、転位のない平板粒子と比較して感度、相反則などの写真特性に優れ、これを感光材料に用いると鮮鋭性、粒状性、圧力性に優れる。

## 【 0 0 7 1 】

ハロゲン化銀粒子中の転位線は、例えば、J. F. Hamilton, Photo. Sci. Eng. 1967, 11, 57や、T. Shinozawa, J. Soc. Photo Sci. JAPAN, 1972, 35, 213によって記載の低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接法により観察することができる。すなわち、乳剤から転位が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時、粒子の厚みが厚いほど電子線が透過しにくくなるので、高圧型（ $0.25\mu\text{m}$ の厚さに対し  $200\text{keV}$  以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。この様な方法により得られた粒子の写真により、主平面に対し垂直な面から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。本発明では、平板状ハロゲン化銀粒子のうち、50%以上の個数の粒子が1粒子当たり1本以上の転位線を含むことが好ましい。

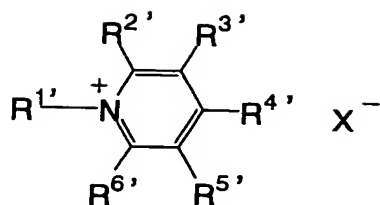
## 【 0 0 7 2 】

本発明において、前記平板状ハロゲン化銀粒子は、少なくとも1種の（1 1 1）晶相制御剤の存在下で主表面を（1 1 1）面に制御されているのが好ましい。ここで、本明細書において「（1 1 1）晶相制御剤」とは、ハロゲン化銀結晶の（1 1 1）面に選択的に吸着する性質を有する化合物をいう。この様な性質の化合物を（1 1 1）主表面型の平板粒子の形成時に存在させると、該化合物が平板粒子の主表面に選択的に吸着し平板粒子の厚み方向の成長を抑制し、その結果、より厚みの薄い平板粒子を得ることができる。前記（1 1 1）晶相制御剤としては、下記一般式（III）、（IV）または（V）で表わされる化合物が好ましい。

## 【 0 0 7 3 】

【化 18】

一般式 (III)



【0074】

前記一般式 (III) において、 $R^{1'}$  はアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表し、具体的には、炭素数 1～20 の直鎖、分岐または環状のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）、炭素数 2～20 のアルケニル基（例えば、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基）、炭素数 7～20 のアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェチネル基）が好ましい。 $R^{1'}$  で表わされる置換基はさらに置換されてもよく、その場合の置換基としては、以下の  $R^{2'}$  ～  $R^{6'}$  が表わす置換基が挙げられる。

【0075】

$R^{2'}$  ～  $R^{6'}$  はそれぞれ独立して、水素原子または置換基を表わす。ただし、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$  および  $R^{6'}$  のうち少なくとも一つはアリール基を表わす。前記置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基（例えば、ピリジル基、フリル基、イミダゾリル基、ピペリジル基、モルホリノ基等）、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、アルキルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、りん酸アミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基、ニトロ基、スルフィノ基、アンモニオ基（例えば、トリメチルアンモニオ基等）、ホスホニオ基、ヒドラジノ基等である。これらの基は、さらに置換されていてもよい。また、 $R^{2'}$  と  $R^{3'}$ 、 $R^{3'}$  と  $R^{4'}$ 、 $R^{4'}$  と

$R^{5'}$ 、 $R^{5'}$  と  $R^{6'}$  はそれぞれ結合して縮環していてもよく、例えば、キノリン環、イソキノリン環、アクリジン環を形成してもよい。

【0076】

前記一般式 (III) において、 $X^-$  は対アニオンを表わす。対アニオンとして、例えば、ハロゲンイオン（クロロイオン、臭素イオン）、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフロロメタンスルホン酸イオン等が挙げられる。

【0077】

前記一般式 (III) で表される化合物の好ましい態様は、 $R^{1'}$  がアラルキル基を表わし、 $R^{4'}$  がアリール基を表わし、且つ  $X^-$  がハロゲンイオンを表わす態様である。これらの化合物例としては、特開平8-227117号公報に記載されている晶壁制御剤1~29が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

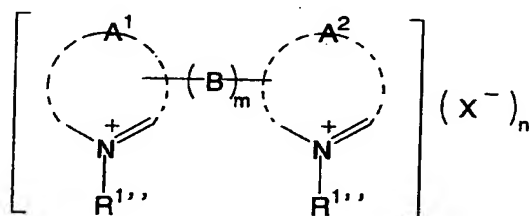
【0078】

次に本発明で用いる一般式 (IV) および (V) の化合物について説明する。

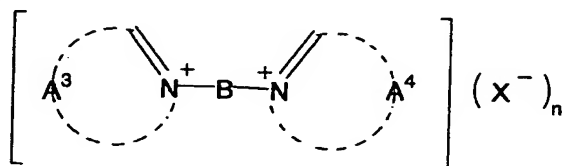
【0079】

【化19】

一般式 (IV)



一般式 (V)



【0080】

前記一般式 (IV) および (V) 中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$  および  $A^4$  はそれぞれ独立し

て、含窒素ヘテロ環を完成させるための非金属原子群を表わす。前記非金属原子群は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでいてもよい。また、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ および $A^4$ のそれぞれで構成される含窒素ヘテロ環には、ベンゼン環が縮環してもよい。さらに、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ および $A^4$ で構成される含窒素ヘテロ環は置換基を有してもよく、それぞれが同一でも異っていてもよい。前記置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基またはアリールチオ基を表わす。 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ および $A^4$ で構成される含窒素ヘテロ環は、5～6員環（例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チオゾール環、オキサゾール環、ピラジン環、ピリミジン環など）であるのが好ましく、ピリジン環であるのがさらに好ましい。

## 【0081】

前記一般式 (IV) および (V) 中、Bは連結基を表わす。前記連結基とは、アルキレン、アリーレン、アルケニレン、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^3)-$  ( $\text{R}^3$ はアルキル基、アリール基、水素原子を表わす。) を単独で、または2種以上を組合せて構成されるものが挙げられる。Bとしては、アルキレンまたはアルケニレンであるのが好ましい。前記一般式 (IV) 中、mは0または1を表わす。

## 【0082】

前記一般式 (IV) 中、 $\text{R}^{1'}$  および  $\text{R}^{2'}$  はそれぞれ独立してアルキル基を表わす。 $\text{R}^{1'}$  および  $\text{R}^{2'}$  は、それぞれ炭素数1～20のアルキル基であるのが好ましい。 $\text{R}^{1'}$  および  $\text{R}^{2'}$  で表されるアルキル基には、置換または無置換のアルキル基が含まれ、アルキル基の置換基としては、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$  および  $A^4$  の置換基として例示した置換基と同様である。 $\text{R}^{1'}$  および  $\text{R}^{2'}$  は、それぞれ炭素数4～10のアルキル基であるのが好ましく、アリール置換アルキル基（アリール以外に置換されていてもよい）であるのがより好ましい。

## 【0083】

前記一般式 (IV) および (V) 中、 $X^-$  はアニオンを表わす。 $X^-$  としては、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホナート、オギザラートが挙げられる。前記一般式 (IV) および (V) 中、 $n$  は 0、1 または 2 を表す。前記一般式 (IV) および (V) で表されつ化合物は分子内塩であってもよく、その場合は、 $n$  は 0 または 1 である。

## 【0084】

前記一般式 (IV) または (V) で表わされる化合物の具体例としては、特開平 2-32 号公報に開示されている化合物 1~42 が挙げられるが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

## 【0085】

前記一般式 (III)、(IV) または (V) で表される (111) 晶相制御剤を用いた平板粒子の製造法については、特開平 10-104769 号公報および特願平 11-255799 号明細書に開示されている。本発明において、前記 (111) 晶相制御剤は、核形成時に存在させてもさせなくてもよいが、存在させずに、熟成および／または成長時に存在させるのが好ましい。より具体的には、前記 (111) 晶相制御剤は、核形成終了後に添加するか、あるいは引き続き行われる熟成時に添加されるのが好ましい。さらに、平板粒子成長時にも前記 (111) 晶相制御剤を存在させ、必要によって成長開始前、あるいは成長中に前記 (111) 晶相制御剤を添加することが好ましい。より好ましくは、前記 (111) 晶相制御剤を平板粒子成長時に連続的に添加することである。

## 【0086】

本発明において、前記一般式 (III)、(IV) または (V) で表わされる化合物は、ハロゲン化銀 1 mol 当たり  $10^{-5}$  mol ~  $10^{-1}$  mol 添加するのが好ましく、 $10^{-4}$  mol ~  $10^{-1}$  mol 添加するのが特に好ましい。

## 【0087】

本発明に有用な (111) 面選択性晶相制御効果は下記のテスト法で簡単に見出すことができる。即ち通常のアルカリ処理骨ゼラチンを分散媒に用い、75℃で硝酸銀と臭化カリウムを銀電極と参照電極に飽和カロメル電極を用いて、+90 mV でコントロールダブルジェット法で粒子形成すると、(100) 面を持つ

た立方体臭化銀粒子が得られる。その際、粒子形成の途中に(111)晶相制御剤を添加すると、立方体に(111)面が現れ始めて14面体となり(角部が丸くなる場合もある)、さらに全ての面が(111)である八面体に変化することで、この(111)晶相制御剤の効果を明確に知ることができる。

【0088】

ハロゲン化銀乳剤の調製において、粒子形成時から塗布時までに添加することのできる添加剤については、特に制限はなく、また、既知のあらゆる技術と組合せたものを用いることができる。

結晶形成過程で成長を促進するために、あるいは粒子形成および／または化学増感時に化学増感を効果的にならしめるためにハロゲン化銀溶剤を用いることができる。ハロゲン化銀溶剤としては、水溶性チオシアン酸塩、アンモニア、チオエーテルやチオ尿素類が利用可能である。ハロゲン化銀溶剤の例としては、チオシアン酸塩(米国特許2222264号明細書、同2448534号明細書、同3320069号明細書記載)、アンモニア、チオエーテル化合物(米国特許3271157号明細書、同3574628号明細書、同3704130号明細書、同4297439号明細書、同4276347号明細書記載)、チオン化合物(特開昭53-144319号公報、同53-82408号公報、同55-77737号公報記載)、アミン化合物(特開昭54-100717号公報記載)、チオ尿素誘導体(特開昭55-2982号公報記載)、イミダゾール類(特開昭54-100717号公報記載)および置換メルカプトテトラゾール(特開昭57-202531号公報記載)を挙げることができる。

【0089】

ハロゲン化銀乳剤の調製において、粒子形成時および／または化学増感時に、第8族貴金属化合物、無機および有機化合物を配位子とする金属錯体化合物(例えば、ヘキサシアノ鉄(II)錯体、ヘキサシアノルテニウム(II)錯体、6塩化イリジウム(IV)錯体、ペンタクロロニトロシルオスニウム(II)錯体)、カルゴゲン化合物、チオシアン化合物等のドーブ剤の添加に特に制限はなく、それぞれ単独あるいは組み合わせてもよい。金属錯体をハロゲン化銀粒子にドーブすることにより高感度な乳剤を得た例は、例えば、特開平2-20853号公報、



同 5 - 6 6 5 1 1 号公報、米国特許第 5 1 3 2 2 0 3 号明細書、同 5 3 6 0 7 1 2 号明細書等に開示されている。また、1つの粒子内に複数の金属錯体をドーピングすることにより高い感度を有し、かつ良好な相反則特性や好ましい階調を有する乳剤を得た例として、例えば、特開平 4 - 1 2 4 6 4 3 号公報、同 8 - 3 1 4 0 4 3 号公報、米国特許第 5 3 6 0 7 1 2 号明細書、同 5 4 7 4 8 8 8 号明細書、同 5 4 8 0 7 7 1 号明細書、同 5 5 0 0 3 3 5 号明細書、同 5 5 7 6 1 7 2 号明細書、欧州特許 0 6 1 0 6 7 0 号明細書、同 0 6 0 6 8 9 3 号明細書、同 0 6 0 6 8 9 4 号明細書、同 0 6 0 6 8 9 5 号明細書に開示されている。

#### 【0090】

調製されたハロゲン化銀粒子乳剤には、銀塩およびハロゲン塩の添加で生じた余分の塩やその他の余分な添加化合物を取り除くための処理を施すのが好ましい。取り除く処理としては水洗が利用されるが、水洗の前に粒子の沈降を促進するためにゼラチンを添加してもよい。水洗方法としては従来から知られている方法、即ち、①ヌーデル水洗法、②沈降剤を加えて乳剤を沈降させ水洗する方法、③フタル化ゼラチンのような変性ゼラチンを用いる方法、④限外濾過法などを用いることができる（詳細は、G.F.Duffin, "Photographic Emulsion Chemistry", Focal Press, London, 1966年）。

#### 【0091】

本発明において、平板粒子の調製に前記（111）晶相制御剤を使用した場合、平板粒子形成後は、前記（111）晶相制御剤は本質的に不要であるので、分光増感のために増感色素を吸着させる前に、または吸着させるのと同時に、できる限り平板粒子の表面から脱着させ、さらには乳剤外へ除去させるのが好ましい。本発明では、粒子形成後に増感色素を添加し、平板粒子に吸着している（111）晶相制御剤との交換吸着を行うのが好ましい。添加する増感色素としては、J会合体を形成して粒子に吸着するものを用いるのが特に好ましい。増感色素添加時の温度は一般的には40℃～90℃であるが、好ましくは50℃～90℃、より好ましくは60℃～90℃である。増感色素のJ会合体形成は、吸着時の温度が高いほど促進し、増感色素の吸着を強化することが知られている。一方、（111）晶相制御剤は温度が高いほど脱着し易く、この両者の吸着の温度特性を

利用して効率的に増感色素との交換吸着を行うことができる。この交換吸着の詳細については、特開平 1 0 - 6 2 8 8 3 号公報に開示されている。また、粒子厚みが 0. 0 5  $\mu$  m 未満の高臭化銀平板粒子では、粒子表面に吸着している (1 1 1) 晶相制御剤を除去すると、特に高温および／または低 p B r 下で粒子変形することが懸念されるが、この様に交換吸着法を利用すれば、前記 (1 1 1) 晶相制御剤に代って増感色素が粒子表面に強力に吸着するので、除去により粒子変形を防止することができる。

## 【0 0 9 2】

亜硫酸塩やチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩などの無機塩を、前記 (1 1 1) 晶相制御剤と増感色素との交換吸着前に添加すると、増感色素の吸着が強化され、前記 (1 1 1) 晶相制御剤の脱着が促進するので好ましい。

## 【0 0 9 3】

増感色素の添加時期は粒子形成後であればいつでもよいが、粒子形成後で化学増感前が好ましく、特に粒子形成後水洗・脱塩前が好ましい。増感色素は一度に全部を添加してもよいし、分割して添加してもよい。乳剤の水洗・脱塩前に交換吸着を行うことは、乳剤中に存在する (1 1 1) 晶相制御剤や交換吸着を促進するために加えた無機塩など写真材料に好ましくない化合物を乳剤外へ除去することに好都合である。増感色素の添加量は、ハロゲン化銀 1 m o l 当たり 0. 0 0 1 ~ 1 0 0 m m o l であることが好ましく、0. 0 1 ~ 1 0 m m o l であることがさらに好ましい。

## 【0 0 9 4】

本発明において、増感色素を用いてハロゲン化銀乳剤を分光増感することができる。前記増感色素としては、通常メチン色素が用いられる。メチン色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキノール色素が包含される。これらの色素類には、塩基性ヘテロ環として、シアニン色素類に通常利用される環のいずれも適用できる。塩基性ヘテロ環の例としては、ピロリン環、オキサゾリン環、チアゾリン環、ピロール環、オキサゾール環

、チアゾール環、セレナゾール環、イミダゾール環、テトラゾール環およびピリジン環を挙げることができる。また、ヘテロ環に脂環式炭化水素環や芳香族炭化水素環が縮合した環も利用できる。縮合環の例としては、インドレニン環、ベンズインドレニン環、インドール環、ベンズオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、ベンゾセレナゾール環およびキノリン環を挙げることができる。これらの環の炭素原子に、置換基が結合していてもよい。メロシアニン色素または複合メロシアニン色素には、ケトメチレン構造を有する5員または6員のヘテロ環を適用することができる。そのようなヘテロ環の例としては、ピラゾリン-5-オン環、チオヒダントイン環、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン環、チアゾリジン-2, 4-ジオン環、ローダニン環およびチオバルビツール酸環を挙げることができる。

#### 【0095】

増感色素とともに、それ自身分光増感作用を示さない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって強色増感を示す物質を、ハロゲン化銀乳剤に添加してもよい。このような色素または物質の例には、含窒素複素環基で置換されたアミノスチル化合物（米国特許2933390号明細書および同3635721号明細書に記載）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（米国特許3743510号明細書に記載）、カドミウム塩およびアザインデン化合物が含まれる。増感色素と上記色素または物質との組合せについては、米国特許3615613号明細書、同3615641号明細書、同3617295号明細書および同3635721号明細書に記載がある。

#### 【0096】

ハロゲン化銀乳剤は、一般に化学増感を行なった後に使用する。化学増感としてはカルコゲン増感（硫黄増感、セレン増感、テルル増感）、貴金属増感（例、金増感）および還元増感を、それぞれ単独あるいは組合せて実施する。硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を増感剤として用いる。不安定硫黄化合物については、P. Glafkides著 *Chemie et Physique Photographique* (Paul Montel 社刊、1987年、第5版)、*Research Disclosure* 誌307巻307105号に記

載がある。硫黄増感剤の例には、チオ硫酸塩（例、ハイポ）、チオ尿素類（例、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチル-N'-(4-メチル-2-チアゾリル)チオ尿素、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素）、チオアミド類（例、チオアセトアミド）、ローダニン類（例、ジエチルローダニン、5-ベンジリデン-N-エチルローダニン）、フォスフィンスルフィド類（例、トリメチルフォスフィンスルフィド）、チオヒダントイン類、4-オキソ-オキサゾリジン-2-チオン類、ジボリスルフィド類（例、ジモルフォリンジスルフィド、シスチン、ヘキサチオカン-チオン）、メルカプト化合物（例、システイン）、ポリチオン酸塩および元素状硫黄が含まれる。活性ゼラチンも硫黄増感剤として利用できる。

## 【0097】

セレン増感においては、不安定セレン化合物を増感剤として用いる。不安定セレン化合物については、特公昭43-13489号公報、同44-15748号公報、特開平4-25832号公報、同4-109240号公報、同4-271341号公報および同5-40324号公報に記載がある。セレン増感剤の例には、コロイド状金属セレン、セレノ尿素類（例、N, N-ジメチルセレノ尿素、トリフルオロメチルカルボニルトリメチルセレノ尿素、アセチルトリメチルセレノ尿素）、セレノアミド類（例、セレノアセトアミド、N, N-ジエチルフェニルセレノアミド）、フォスフィンセレニド類（例えば、トリフェニルフォスフィンセレニド、ペンタフルオロフェニルトリフェニルフォスフィンセレニド）、セレノフォスフェート類（例、トリ-p-トリルセレノフォスフェート、トリ-n-ブチルセレノフォスフェート）、セレノケトン類（例、セレノベンゾフェノン）、イソセレノシアネート類、セレノカルボン酸類、セレノエステル類およびジアシルセレニド類が含まれる。なお、亜セレン酸、セレノシアン化カリウム、セレナゾール類やセレニド類のような比較的安定なセレン化合物（特公昭46-4553号公報および同52-34492号公報記載）も、セレン増感剤として利用できる。

## 【0098】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を増感剤として用いる。不安定テ

ルル化合物については、カナダ国特許800958号明細書、英国特許1295462号明細書、同1396696号明細書、特開平4-204640号公報、同4-271341号公報、同4-333043号公報および同5-303157号公報に記載がある。テルル増感剤の例には、テルロ尿素類（例、テトラメチルテルロ尿素、N, N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N, N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素）、フォスフィンテルリド類（例、ブチル-ジイソプロピルフォスフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド、トリブトキシフォスフィンテルリド、エトキシ-ジフェニルフォスフィンテルリド）、ジアシル（ジ）テルリド類（例、ビス（ジフェニルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）テルリド、ビス（エトキシカルボニル）テルリド）、イソテルロシアナート類、テルロアミド類、テルロヒドラジド類、テルロエステル類（例、ブチルヘキシルテルロエステル）、テルロケトン類（例、テルロアセトフェノン）、コロイド状テルル、（ジ）テルリド類およびその他のテルル化合物（例、ポタシウムテルリド、テルロペンタチオネートナトリウム塩）が含まれる。

【0099】

貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属の塩を増感剤として用いる。貴金属塩については、P. Glafkides著 *Chemie et Physique Photographique* (Paul Montel 社刊、1987年、第5版)、*Research Disclosure* 誌307巻307105号に記載がある。金増感が特に好ましい。前述したように、本発明は金増感を行う態様において特に効果がある。青酸カリウム（KCN）を含む溶液で乳剤粒子上の増感核から金を除去できることは、*フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング* (Photographic Science and Engineering) Vol 19322 (1975) や *ジャーナル・イメージング・サイエンス* (Journal of Imaging Science) Vol 3228 (1988) で述べられている。これらの記載によれば、シアニオンがハロゲン化銀粒子に吸着した金原子または金イオンをシアニ錯体として遊離させ、結果として金増感を阻害する。本発明に従い、シアンの発生を抑制すれば、金増感の作用を充分に得ることができる。金増感剤の例には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオー

リチオシアネート、硫化金および金セレナイドが含まれる。また、米国特許 2642361 号明細書、同 5049484 号明細書および同 5049485 号明細書に記載の金化合物も用いることができる。

## 【0100】

還元増感においては、還元性化合物を増感剤として用いる。還元性化合物については、P. Glafkides 著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel 社刊、1987 年、第 5 版)、*Research Disclosure* 誌 307 巻 307105 号に記載がある。還元増感剤の例には、アミノイミノメタンスルフィン酸（二酸化チオ尿素）、ボラン化合物（例、ジメチルアミンボラン）、ヒドラジン化合物（例、ヒドラジン、*p*-トリルヒドラジン）、ポリアミン化合物（例、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン）、塩化第 1 スズ、シラン化合物、レダクトン類（例、アスコルビン酸）、亜硫酸塩、アルデヒド化合物および水素ガスが含まれる。また、高 *pH* や銀イオン過剰（いわゆる銀熟成）の雰囲気によって、還元増感を実施することもできる。

## 【0101】

2 種以上の増感法を組合せて化学増感を実施してもよい。組合せとしては、カルコゲン増感と金増感の組合せが特に好ましい。また、還元増感は、ハロゲン化銀粒子の形成時に施すのが好ましい。増感剤の使用量は、一般に使用するハロゲン化銀粒子の種類と化学増感の条件により決定する。カルコゲン増感剤の使用量は、一般にハロゲン化銀 1 mol 当り  $10^{-8}$  mol  $\sim$   $10^{-2}$  mol であり、 $10^{-7}$  mol  $\sim$   $5 \times 10^{-3}$  mol であることが好ましい。貴金属増感剤の使用量は、ハロゲン化銀 1 mol 当り  $10^{-7}$  mol  $\sim$   $10^{-2}$  mol であることが好ましい。化学増感の条件に特に制限はない。*pAg* は一般に 6  $\sim$  11 であり、好ましくは 7  $\sim$  10 である。*pH* は 4  $\sim$  10 であることが好ましい。温度は 40  $\sim$  95℃ であることが好ましく、45  $\sim$  85℃ であることがさらに好ましい。

## 【0102】

ハロゲン化銀乳剤は、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。このような化合物例には、アゾール類、例えば、ベンゾチアゾ

リウム塩、ニトロインダゾール類、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ベンズイミダゾール類（特にニトロまたはハロゲン置換体）；ヘテロ環メルカプト化合物類、例えば、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）；メルカプトピリミジン類；カルボキシル基やスルホン基などの水溶性基を有する上記のヘテロ環メルカプト化合物類；チオケト化合物、例えば、オキサゾリンチオン；アザインデン類、例えば、テトラアザインデン類（特に、4-ヒドロキシ置換（1、3、3a、7）テトラアザインデン類）；ベンゼンチオスルホン酸類；およびベンゼンスルフィン酸が含まれる。一般にこれらの化合物は、カブリ防止剤または安定剤として知られている。

## 【0103】

カブリ防止剤または安定剤の添加時期は、通常、化学増感を施した後に行なわれる。しかし、化学増感の途中または開始以前の時期の中から選ぶこともできる。すなわち、ハロゲン化銀乳剤粒子形成過程において、銀塩溶液の添加中でも、添加後から化学増感開始までの間でも、化学増感の途中（化学増感時間中、好ましくは開始から50%までの時間内に、より好ましくは20%までの時間内）でもよい。

## 【0104】

本発明のハロゲン化銀写真材料の層構成について特に制限はない。ただし、カラー写真材料の場合は、青色、緑色および赤色光を別々に記録するために多層構造を有する。各ハロゲン化銀乳剤層は、高感度層と低感度層の二層からなっている。実用的な層構成の例を下記（1）～（6）に挙げる。

- (1) BH/B L/GH/G L/RH/R L/S
- (2) BH/BM/B L/GH/GM/G L/RH/RM/R L/S
- (3) BH/B L/GH/RH/G L/R L/S
- (4) BH/GH/RH/B L/G L/R L/S
- (5) BH/B L/C L/GH/G L/RH/R L/S
- (6) BH/B L/GH/G L/C L/RH/R L/S

## 【 0 1 0 5 】

Bは青色感性層、Gは緑色感性層、Rは赤色感性層、Hは最高感度層、Mは中間感度層、Lは低感度層、Sは支持体、そしてCLは重層効果付与層である。保護層、フィルター層、中間層、ハレーション防止層や下引層のような非感光層は省略してある。同一感色性の高感度層と低感度層を逆転して配置してもよい。(3)については、米国特許4 1 8 4 8 7 6号明細書に記載がある。(4)については、RD-2 2 5 3 4、特開昭5 9 - 1 7 7 5 5 1号公報および同5 9 - 1 7 7 5 5 2号公報に記載がある。また、(5)と(6)については、特開昭6 1 - 3 4 5 4 1号公報に記載がある。好ましい層構成は、(1)、(2)および(4)である。本発明のハロゲン化銀写真材料は、カラー写真材料以外にも、X線用感光材料、黑白撮影用感光材料、製版用感光材料や印面紙にも、同ように適用することができる。

## 【 0 1 0 6 】

ハロゲン化銀乳剤の種々の添加剤(例、バインダー、化学増感剤、分光増感剤、安定剤、ゼラチン硬化剤、界面活性剤、帯電防止剤、ポリマーラテックス、マツト剤、カラーカプラー、紫外線吸収剤、退色防止剤、染料)、写真材料の支持体および写真材料の処理方法(例、塗布方法、露光方法、現像処理方法)については、リサーチディスクロージャー1 7 6巻、アイテム1 7 6 4 3(RD-1 7 6 4 3)、同1 8 7巻、アイテム1 8 7 1 6(RD-1 8 7 1 6)および同2 2 5巻、アイテム2 2 5 3 4(RD-2 2 5 3 4)の記載を参考にすることができる。これらリサーチ・ディスクロージャーの記載を、以下の一覧表に示す。

## 【 0 1 0 7 】

添加剤の種類	R D 17643	R D 18716	R D 307105
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2 感度上昇剤		648頁右欄	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄 ～ 649頁右欄	866～868 頁
4 増 白 剤	24頁	647頁右欄	868頁
5 かぶり防止剤、	24～25頁	649頁右欄	868～ 870頁



安定剤

6	光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄 ～650 頁左欄	873頁
7	ステイン防止剤	25頁右欄	650左欄～右欄	872頁
8	色素画像安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
9	硬 膜 剤	26頁	651頁左欄	874～ 875頁
10	バインダー	26頁	651頁左欄	873～ 874頁
11	可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
12	塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	650頁右欄	875～ 876頁
13	スタチック 防止剤	27頁	650頁右欄	876～ 877頁
14	マット剤			878～ 879頁

【0108】

ゼラチン硬化剤としては、例えば、活性ハロゲン化合物（2，4－ジクロロ6－ヒドロキシ－1，3，5－トリアジンおよびそのナトリウム塩など）および活性ビニル化合物（1，3－ビスビニルスルホニル－2－プロパノール、1，2－ビス（ビニルスルホニルアセトアミド）エタンあるいはビニルスルホニル基を側鎖に有するビニル系ポリマーなど）は、ゼラチンなど親水性コロイドを早く硬化させ安定な写真特性を与えるので好ましい。N－カルバモイルピリジニウム塩類（1－モルホリノカルボニル－3－ピリジニオ）メタンスルホナートなど）やハロアミジニウム塩類（1－（1－クロロ－1－ピリジノメチレン）ピロリジニウム2－ナフタレンスルホナートなど）も硬化速度が早く優れている。

【0109】

カラー写真材料は、RD. No. 17643の28～29頁、および同No. 18716の651左欄～右欄に記載された通常の方法によって現像処理することができる。カラー写真感光材料は、現像、漂白定着もしくは定着処理の後に、通常、水洗処理または安定化処理を施す。水洗工程は二槽以上の槽を向流水洗に

し、節水するのが一般的である。安定化処理としては水洗工程のかわりに特開昭 5 7 - 8 5 4 3 号公報記載のような多段向流安定化処理が代表例として挙げられる。

【0 1 1 0】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の主旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

〔修飾ゼラチン 1 a ~ 1 f の合成〕

未修飾のアルカリ処理された元ゼラチン A として、牛骨を原料とする通常のアルカリ処理オセインゼラチンを用いた。用いた元ゼラチン A の物性値は以下の通りであった。

含水率           :   1 1 . 4 %

等電点           :   5 . 0

質量平均分子量:   1 6 4 0 0 0 (分子量は P A G I 法に基づいて測定)

ボイド /  $\alpha$  比   :   0 . 1 3 { G P C プロフィールにおける使用したカラム ( G S - 6 2 0 ) の排除限界のボイド部分 (分子量約 2 , 0 0 0 , 0 0 0 以上) と  $\alpha$  鎖 (分子量 1 0 0 , 0 0 0 ) に対する高さの比率}

【0 1 1 1】

(修飾ゼラチン 1 b の合成)

元ゼラチン A ( 1 1 3 . 6 g ) に水 8 3 6 . 4 g を加え、室温で 3 0 分間膨潤させた後 6 0 ° C に加温して溶解した。次いで 5 m o l / L の N a O H で p H 値 8 . 0 に調整した後、あらかじめ、N、N-ジメチルホルムアミド 5 0 m L に、4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸(前記例示化合物 1) 2 2 2 m g ( 1 . 0 m m o l ) と、N-ヒドロキシサクシンイミド ( N H S ) 1 1 5 m g ( 1 . 0 m m o l ) と、WSC ( N - エチル - N、N - ジメチルアミノプロピルカルボジイミド塩酸塩 ) 1 9 1 m g ( 1 . 0 m m o l ) とを溶解し、室温で 3 時間攪拌したものをゼラチン水溶液中に 3 0 分間かけて滴下した。滴下終了後、

60℃に保ちながらさらに30分間攪拌した。反応終了後、再び5mol/LのNaOHでpH=8.0に調整した後、透析（55℃、72時間）を行った。次いで濃縮（55℃、130hPa）を行い、固形分濃度が10%になるように調整した。その後5℃に冷却し、ゼラチンセット物として修飾ゼラチン1bを1kg得た。

さらに4-（5-メルカプト-1-テトラゾリル）安息香酸、WSC、およびNHSの添加量を変える以外は同じにして4-（5-メルカプト-1-テトラゾリル）安息香酸のゼラチンへの化学修飾率（%）の異なる修飾ゼラチン（修飾ゼラチン1a、1c、1d）を合成した。

#### 【0112】

また、比較のために同様の方法で4-（5-メルカプト-1-テトラゾリル）安息香酸の導入量の多い修飾ゼラチン（修飾ゼラチン1e～1f）と特開平3-37643号公報の実施例に記載のゼラチン（比較ゼラチン1）を合成した。

修飾ゼラチン1a～1fおよび比較ゼラチン1の4-（5-メルカプト-1-テトラゾリル）安息香酸の導入量はUV吸収より定量した。結果を表1に示す。

#### 【0113】

【表 1】

修飾ゼラチン	例示化合物1、NHS、WSC の仕込みモル数 <sup>a)</sup>	例示化合物1の 導入モル数 <sup>b)</sup>	備考
修飾ゼラチン1a	0.5mmol	0.2mmol	本発明
修飾ゼラチン1b	1mmol	0.4mmol	本発明
修飾ゼラチン1c	2mmol	0.9mmol	本発明
修飾ゼラチン1d	2.5mmol	1.0mmol	本発明
修飾ゼラチン1e	5mmol	2.1mmol	比較例
修飾ゼラチン1f	10mmol	3.8mmol	比較例
比較ゼラチン1	—	6.3mmol	比較例

a) 乾燥ゼラチン100gに対する添加量  
b) 乾燥ゼラチン100gに対する導入量

【0114】

【ハロゲン化銀乳剤Em-1～8の調製】

(Em-1の調製)

特開平10-43570号公報記載の容量0.5mLの混合器を用いて、下記のようにして平板粒子を調製した。この実施例では核形成も粒子成長も該混合器を用いて行う方法を示す。

該混合器内に、0.021Mの硝酸銀水溶液500mLと、低分子量ゼラチン(平均分子量40,000)0.1質量%を含む0.028MのKBr水溶液50

0 mL を連続的に 20 分間添加し、得られた乳剤を連続的に 20℃ に保持した反応容器に受け、1000 mL の平板核乳剤を得た。その際該混合器の攪拌回転数は 2000 rpm であった（平板核形成）。

平板核形成終了後、反応容器内の核乳剤をよく攪拌しながら、0.8 M の KBr 溶液 36 mL と (111) 晶相制御剤①を 0.06 mmol 含む 10 質量% のトリメリット化ゼラチンを 300 mL 添加し、温度を上昇させ 75℃ にして 20 分間放置した後、1/50 M の (111) 晶相制御剤①水溶液を 50 mL 添加した（熟成）。

#### 【0115】

その後再び該混合器内に、0.6 M の硝酸銀水溶液 1000 mL と、低分子量ゼラチン（平均分子量 40,000）を 50 g と KI を 3 mol% 含む KBrO<sub>3</sub> 6 M の水溶液 1000 mL を 56 分間、一定流量で添加した。混合器で生成した微粒子乳剤は連続的に反応容器に添加された。その際、混合器の攪拌回転数は 2000 rpm であった。同時に、1/50 M の (111) 晶相制御剤①水溶液 100 mL を一定流量で反応容器に添加した。反応容器の攪拌翼は、800 rpm で回転され、よく攪拌された。また、該微粒子乳剤を添加中、反応容器内の温度を 75℃、pBr 2.5 で一定に保持した（成長）。

粒子成長中、硝酸銀を 70% 添加した時点で 6 塩化イリジウム (IV) 錯体を  $8 \times 10^{-8} \text{ mol/mol}$  銀添加しドープした。さらに、粒子成長終了前にヘキサシアノ鉄 (II) 錯体水溶液が混合器に添加された。ヘキサシアノ鉄 (II) 錯体は粒子のシェル部 3%（添加銀量換算で）に局所濃度で  $3 \times 10^{-4} \text{ mol/mol}$  銀の濃度になるようにドープした。

粒子成長終了後、元ゼラチン A（石灰処理骨ゼラチン）を 40 g、硝酸カルシウムを 60 g、増感色素①を銀 1 mol あたり 2.4 mmol 添加し、75℃ のまま 40 分間保持した（色素吸着）。

#### 【0116】

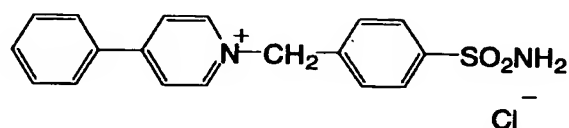
その後、温度を 35℃ に降温し、通常のプロキュレーション法で水洗・脱塩を行った。水洗・脱塩後、再び 50℃ に昇温し、石灰処理骨ゼラチンを 70 g、濾過水 100 mL を加え乳剤の再分散を行い、NaOH と KBr を添加して pH 6

5、pAg 8.7に調整して、Em-1を得た。このようにして得られたEm-1に含まれるヨウ臭化銀(111)平板粒子の電子顕微鏡写真から、該平板粒子の平均円相当径は $3.31\mu\text{m}$ 、平均粒子厚みは $0.030\mu\text{m}$ であった。また、全粒子の全投影面積に対する該ヨウ臭化銀(111)平板粒子の投影面積の比率は97%以上であった。

【0117】

【化20】

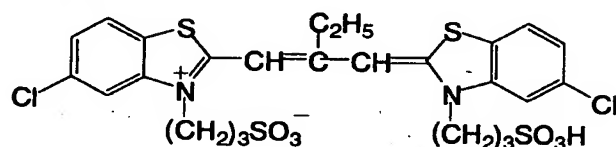
(111) 晶相制御剤①



【0118】

【化21】

増感色素①



【0119】

(Em-2～8の調製)

Em-2～8は、Em-1で粒子形成後に添加した元ゼラチンAを表1に記載の修飾ゼラチン1a～1fおよび比較ゼラチン1に置き換えて調製した。ゼラチンを置き換えても、Em-2～8に含まれる電子顕微鏡写真から求めたヨウ臭化銀(111)平板粒子の平均円相当径と平均粒子厚みはEm-1と同等であった。

【0120】

(粒子サイズ測定)

CPS Instruments社製ディスク遠心式粒度分布測定装置を用いて、Em-1～8に含まれるヨウ臭化銀(111)平板粒子の見かけのサイズを測定した。その結果を、Em-1に含まれる該平板粒子の見かけのサイズの体積加重平均値を1

0 0 とした値で表 2 に示した。

【 0 1 2 1 】

【表 2】

乳剤 No.	修飾ゼラチン	見かけの粒子サイズ	
Em-1	元ゼラチン A	1 0 0	比較例
Em-2	修飾ゼラチン 1 a	6 5	本発明
Em-3	修飾ゼラチン 1 b	6 4	本発明
Em-4	修飾ゼラチン 1 c	6 3	本発明
Em-5	修飾ゼラチン 1 d	6 5	本発明
Em-6	修飾ゼラチン 1 e	8 9	比較例
Em-7	修飾ゼラチン 1 f	9 6	比較例
Em-8	比較ゼラチン	1 0 2	比較例

【 0 1 2 2 】

表 2 に示す結果から明らかなように、粒子形成後の色素吸着時に本発明の修飾ゼラチン、即ち、4-（5-メルカプト-1-テトラゾリル）安息香酸がゼラチン 1 0 0 g 当たり 0. 2 ~ 1. 0 m m o l 導入された石灰処理骨ゼラチンを用いた Em-2 ~ 5 に含まれる臭化銀（1 1 1）平板粒子の見かけのサイズは、Em-1 および Em-6 ~ 8 よりも小さい。一方、Em-1 ~ 8 に含まれる電子顕微鏡写真から求めたヨウ臭化銀（1 1 1）平板粒子の平均サイズ（平均円相当径と平均粒子厚み）には差がないので、ディスク遠心式粒度分布測定装置を用いて測定した該平板粒子の見かけのサイズが大きいことは、色素吸着時に発生した凝集により 2 つ以上の平板粒子が合着し、見かけ上体積的に大きな粒子として観測されていることを示す。したがって、本発明の修飾ゼラチンによって平板粒子の見かけのサイズが小さくなることは、即ち色素吸着時に発生する該平板粒子の凝集が改良されたことを示す。

【 0 1 2 3 】

色素吸着時に発生する平板粒子の凝集の要因の一つは、平板粒子に吸着し、保護コロイドとして凝集防止の機能を果たしていたゼラチンが、増感色素が平板粒子に吸着する際に脱着することである。メルカプトアゾール基がハロゲン化銀粒

子に強く吸着することが知られおり、本発明の修飾ゼラチンが該凝集防止に有効な理由は、ハロゲン化銀への吸着力が強く、増感色素の吸着によるゼラチンの脱着が低減されたためと考えられる。しかしながら、表2のEm-6~8の結果から明らかなように、ゼラチンに導入する吸着基数には適点がある。ゼラチンに導入する吸着基数が増加すれば、ゼラチン1分子あたりに複数の吸着基が導入される確率が高くなることが予想される。複数の吸着基を有する修飾ゼラチンが2つ以上の平板粒子にまたがって吸着すれば、平板粒子が架橋され、増感色素がゼラチンを脱着するのとは全く別の理由で、結果的に凝集が発生しやすい（架橋凝集が起きやすい）状況になり、凝集防止に対して、ゼラチンに導入する吸着基数に適点が存在する理由であると考えられる。

## 【0124】

Em1~8をチオ硫酸ナトリウム、塩化金酸、チオシアン酸カリウムを添加して最適に化学増感を行った。これら化学増感を施した各乳剤それぞれにゼラチン、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを加えて、下塗層を有するトリアセチルセルロースフィルム支持体上に、ゼラチン、ポリメチルメタクリレート粒子、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩を含む保護層と共に押し出し法によりそれぞれ銀量 $1\text{ g/m}^2$ で塗布し、塗布試料101~108をそれぞれ得た。

## 【0125】

塗布試料101~108は、富士写真フイルム社製青色カットフィルターSC-50を用いてセンチメートル用露光（1秒）を光学楔を介して与えた後、下記の処方で得た現像液で、20℃、10分間現像した後、常法により停止、定着、水洗、乾燥し、光学濃度を測定した。カブリは、試料の最小光学濃度で求め、感度は、カブリ+0.1の光学濃度を与えるルクス・秒で表示する露光量の逆数の対数で評価し、塗布試料101の値を100とする相対値として示した。また、RMS粒状度は、カブリ+0.2の光学濃度で測定し、塗布試料101の値を100とする相対値として示した。Dmaxは試料の最大光学濃度で求めた。表3にこれらの結果を示した。

## 【0126】



## 現像液

メトール	2. 5 g
Ｌ－アスコルビン酸	1 0. 0 g
ナボックス	3 5. 0 g
K B r	1. 0 g

水を加えて 1 L とし、p H を 9. 6 に合わせる。

【 0 1 2 7 】

【表 3】

試料 No.	修飾ゼラチン	感度	カブリ	Dmax	RMS	
1 0 1	元ゼラチン A	1 0 0	0. 1 5	1. 1	1 0 0	比較例
1 0 2	修飾ゼラチン 1 a	1 1 5	0. 1 3	1. 5	7 8	本発明
1 0 3	修飾ゼラチン 1 b	1 1 7	0. 1 3	1. 5	7 6	本発明
1 0 4	修飾ゼラチン 1 c	1 1 9	0. 1 3	1. 5	7 2	本発明
1 0 5	修飾ゼラチン 1 d	1 1 8	0. 1 3	1. 5	7 5	本発明
1 0 6	修飾ゼラチン 1 e	1 0 4	0. 1 5	1. 2	9 3	比較例
1 0 7	修飾ゼラチン 1 f	9 9	0. 1 5	1. 1	9 9	比較例
1 0 8	比較ゼラチン	9 7	0. 1 5	1. 1	1 0 3	比較例

【 0 1 2 8 】

表 3 に示す結果から明らかなように、本発明の修飾ゼラチン（乾燥したゼラチン 1 0 0 g に対して 4 - （5 - メルカプト - 1 - テトラゾリル）安息香酸が 0. 2 ~ 1. 0 m m o l 導入された修飾ゼラチン）を添加した乳剤を用いた塗布試料 1 0 2 ~ 1 0 5 は、比較乳剤を用いた塗布試料 1 0 1 および 1 0 6 ~ 1 0 8 と比較して、低カブリで感度が高く、かつ Dmax が高い。また、RMS 粒状度も優れていた。これは、本発明の技術によって、増感色素を吸着させる際に発生する高アスペクト比の平板粒子の凝集が防止された結果を反映するものである。

【 0 1 2 9 】

乳剤 E m - 2 ~ 5 を最適に化学増感を施し、特開平 9 - 1 4 6 2 3 7 号公報の実施例 2 の試料 2 0 1 の第 6 層の乳剤として使用し、同実施例と同じ処理をしたところ、良好な結果を得た。

【 0 1 3 0 】

【本発明の効果】

以上説明しました様に、本発明によれば、吸着色素の被覆率の高い平板粒子を用い、且つその凝集を軽減することが可能なハロゲン化銀写真感光材料を提供することができる。また、本発明によれば、感度、 $D_{max}$ および粒状性に優れ、且つ低カブリであるハロゲン化銀写真感光材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感度、Dmaxおよび粒状性に優れ、且つ低カブリであるハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【解決手段】 全投影面積の50%以上が、円相当径 $0.6\mu\text{m}$ 以上で、粒子厚みが $0.2\mu\text{m}$ 未満であり、且つ(111)面を主表面とする平板状ハロゲン化銀粒子と、下記一般式で表される基を修飾基に含む修飾ゼラチンとを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料である。式中、Zは含窒素芳香族ヘテロ環基を表す。ただし、修飾基の導入量はゼラチン100gに対して $1.0\times 10^{-6}\text{mol}\sim 2.0\times 10^{-3}\text{mol}$ である。

式 :  $-Z-SH$

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社